

UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO
801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607

QC

I

H4

v.30

1957

PER

✓

HELVETICA PHYSICA ACTA

SOCIETATIS PHYSICAE HELVETICAE
COMMENTARIA PUBLICA

VOLUMEN XXX

BASILEAE • IN AEDIBUS BIRKHAEUSER
MCMLVII

Schweizerische Physikalische Gesellschaft
Copyright 1957 by: Société Suisse de Physique
Società Fisica Svizzera

Publiziert mit Unterstützung des Schweiz. Nationalfonds
zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung

Druck von Birkhäuser AG., Basel

Hochauflösendes Beta-Spektrometer neuer Bauart

von H. Wild und O. Huber

Physikalisches Institut der Universität Fribourg.

(3. IX. 1956.)

Summary. For the double-focusing, most luminous spectrometer with the coefficients $\alpha = 1/2$, $\beta = 3/8$ in the field expansion $H(r) = H_0 (1 - \alpha \varrho + \beta \varrho^2 - \gamma \varrho^3 \dots)$ the image equations up to third order are calculated for an extended flat source. Hence follows for the third coefficient γ the value 43/144 for optimum conditions.

The calculations for electrons of different impulses showed, that with $\beta = 3/8$ and $\gamma = 5/16$ at the same time a whole range of energy can be registered on a film, similar to the semicircular spectrograph. Moreover the double focusing is remained independent of the impulse.

To reach a high resolution a form for the magnet has been constructed so that 1. no marginal effects arise and 2. not only the fieldstrength, but also the coefficients α and β can be stabilised.

Die moderne Beta-Spektroskopie stellt an die verwendeten Spektrometer zwei Hauptforderungen: hohe Lichtstärke und hohes Auflösungsvermögen. Abgesehen von Spezialfällen, bei denen bewusst auf eine Bedingung zugunsten einer andern verzichtet wird, stellt der Bau eines solchen Apparates stets eine Kompromisslösung dar.

Die vorliegende Arbeit untersucht die Grundlagen für die Vereinigung mehrerer spezieller Eigenschaften in einem einzigen Spektrometer, für deren Realisation bisher mindestens zwei getrennte Apparate notwendig waren.

Die an das Gerät gestellten Anforderungen sind die folgenden:

1. Möglichst hohe Lichtstärke.
2. Auflösungsvermögen variierbar von $< 0,1\%$ bis ca. $2,5\%$.
3. Gleichzeitige Energiemessung eng benachbarter Elektronenlinien mit Film.
4. Energiemessbereich 10 keV ... 2,5 MeV bei gleichbleibenden Fokussierungseigenschaften.

Sehr hohe Auflösungsvermögen werden hauptsächlich bei solchen Spektrometern erreicht, deren Fokussierung nicht auf Randeffekten beruht. Unter den in Frage kommenden Apparaten weisen die Linsentypen den grössten Raumwinkel auf. Trotzdem ist die Lichtstärke der doppeltfokussierenden Spektrometer, besonders bei hohen

Auflösungsvermögen, bedeutend grösser, da nur eine Dimension der rechteckigen Quelle durch das Auflösungsvermögen beschränkt wird. Im ersten Kapitel werden die Charakteristiken dieser doppeltfokussierenden Apparate zusammengestellt und miteinander verglichen. Für den lichtstärksten Apparat werden dann im zweiten Kapitel die Fokussierungseigenschaften dritter Ordnung berechnet und Bedingungen für die Anfangswerte bei hohen Auflösungsvermögen aufgestellt. Im dritten Kapitel wird versucht, das Prinzip des Halbkreispektrographen, das ist die gleichzeitige Registrierung auf Film von Elektronen verschiedener Energie auf den doppeltfokussierenden Typ zu übertragen. Schliesslich werden im vierten Kapitel einige Fragen besprochen, welche mit der Konstruktion des Spektrometers zusammenhängen, insbesondere die Einflüsse von Randeffekten und der Hysteresis des Eisens auf das Magnetfeld.

I. Übersicht über die doppeltfokussierenden Spektrometer.

In dieser Arbeit werden die in Fig. 1 eingetragenen Bezeichnungen benützt: Die dimensionslosen Zylinderkoordinaten ϱ und ζ werden auf den Radius a bezogen, wobei ϱ von a aus nach aussen positiv gemessen wird:

$$\varrho = \frac{r-a}{a} \qquad \zeta = \frac{z}{a}.$$

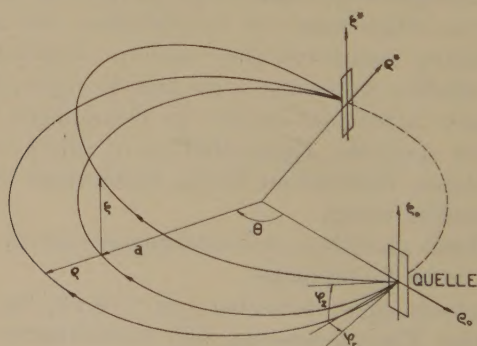


Fig. 1.
Koordinaten.

Die Elektronen starten in der Quellenebene $\Theta = 0$ im Punkt mit den Koordinaten ϱ_0 und ζ_0 und den Austrittswinkeln gegenüber der Quellennormalen φ_r in radialer und φ_z in achsialer Richtung. Sie erreichen die Bildebene $\Theta = \sqrt{2} \pi$ in einem Punkt ϱ^*, ζ^* . Die Zusammenhänge zwischen den Quellenkoordinaten und den Bildkoordinaten sind bis zur zweiten Ordnung durch die Abbildungsglei-

chungen von SHULL¹⁾ gegeben, wobei das Magnetfeld H_z in der Mittelebene $\zeta = 0$ in der Umgebung des Normalkreises dargestellt wird durch

$$H_z = 1 - \frac{1}{2} \varrho + \beta \varrho^2:$$

$$\varrho^* = -\varrho_0 + \frac{2-4\beta}{3} \varrho_0^2 - \frac{3-4\beta}{3} \zeta_0^2 + \frac{2(1-8\beta)}{3} \varphi_r^2 - \frac{2(3-8\beta)}{3} \varphi_z^2$$

$$\zeta^* = -\zeta_0 + \frac{8}{3} \beta \varrho_0 \zeta_0 + \frac{4(8\beta-3)}{3} \varphi_r \varphi_z.$$

Die Werte 1/8 und 3/8 für den zweiten Feldkoeffizienten β führen auf zwei Apparatetypen, die auf Grund ihrer Charakteristiken besonders für hohe Auflösungsvermögen geeignet sind. Ihre Eigenschaften, d. h. Quellenfläche, Austrittswinkel und Blendenform in Abhängigkeit des Auslösungsvermögens für maximale Lichtstärke werden in den folgenden Abschnitten zusammengestellt und miteinander verglichen.

Die Anfangsbedingungen werden nach dem Kriterium berechnet, dass die Lichtstärke L bei gegebenem Auflösungsvermögen A bzw. der Lichtstärkekoeffizient $c_L = L \cdot A^{-1,5}$ maximal werden soll. Dies geschieht mit Hilfe der Linienprofile, wobei angenommen wird, dass neben der Quellenbreite $2\varrho_0$ in erster Linie der von A abhängige Austrittswinkel gross gemacht wird. Die Quellenhöhe $2\zeta_0$ wird nach Festlegung der andern Grössen so gewählt, dass das Linienprofil nicht wesentlich verbreitert wird.

Die für $\beta = 1/8$ und $3/8$ gültige vereinfachte Abbildungsgleichung

$$\varrho^* = -\varrho_0 - \frac{4}{3} \varphi^2$$

mit φ als nicht aberrationsfreiem Austrittswinkel führt für maximales c_L auf das in Fig. 2a dargestellte Linienprofil. Der maximale Austrittswinkel φ_m beträgt dabei

$$\varphi_{m \text{ opt}} = 1,22 \cdot \varrho_0^{0,5}.$$

Die Halbwertsbreite des Profils wird gleich der Quellenbreite $2\varrho_0$. Mit der für die doppeltfokussierenden Spektrometer charakteristischen Dispersion $dr/r:dp/p = 4$ wird

$$\varrho_0 = 0,02 \cdot A$$

und damit

$$\varphi_{m \text{ opt}} = 0,173 \cdot A^{0,5}$$

wobei A das Auflösungsvermögen in % bedeutet.

Das Verhalten des Lichtstärkekoeffizienten c_L aus $L = c_L \cdot A^{1,5}$ bei nichtoptimaler Einstellung ist in Fig. 3 (Kurve a) dargestellt. Dabei wurde $c_L/c_{L\text{opt}}$ in Funktion von $\varphi_m/\varphi_{m\text{opt}}$ aufgetragen. Die Optimalwerte führen auf ein sehr ausgeprägtes Maximum von c_L .

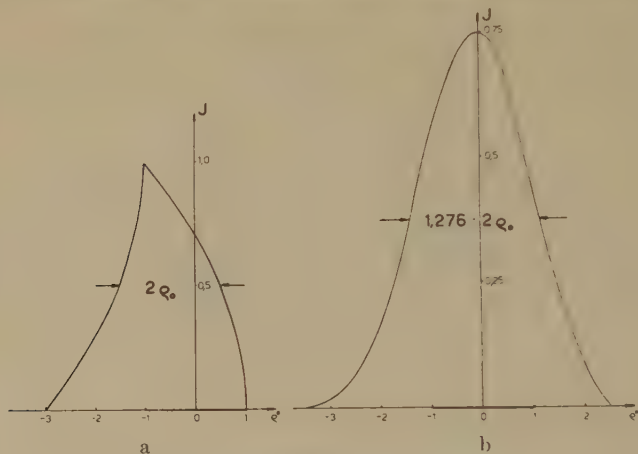


Fig. 2.

Linienprofile bei optimaler Einstellung:

a) Profil auf Film. b) Profil mit Zählrohrspalt $2\sigma = 2q_0$ abgetastet.

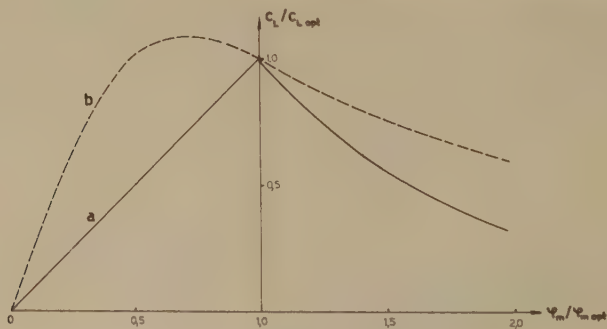


Fig. 3.

Lichtstärkekoeffizient c_L bei nichtoptimaler Blendeneinstellung.

Andere Autoren ⁹⁾¹⁰⁾ bestimmen das Auflösungsvermögen aus der Basisbreite B des Linienprofils

$$B = 2q_0 + \frac{4}{3} \varphi_m^2 + \dots$$

wobei sie annehmen, dass das Auflösungsvermögen A zur Basisbreite B in einem bestimmten festen Verhältnis steht. Die optimalen Anfangsbedingungen berechnen sie aus der Annahme, dass

die einzelnen Summanden von B gleich gross werden. Ein festes Verhältnis $A:B$ kann aber nur dann vorausgesetzt werden, wenn die Form der Linienprofile unabhängig von den Anfangsbedingungen bleibt, was aber keineswegs der Fall ist⁸⁾. Berechnet man ferner aus der Beziehung $A \sim 2 \varrho_0 + 4/3 \varphi^2$ den Koeffizienten

$$c = \varrho_0 \cdot \varphi_m \cdot A^{-1,5},$$

welcher ein Mass für die Lichtstärke darstellt, so erhält man dafür die in Fig. 3 dargestellte Kurve b . Diese Kurve weist bei $\varphi_m/\varphi_{m \text{ opt}} = 0,707$ ein Maximum auf. Daraus lässt sich für maximale Lichtstärke der Zusammenhang $\varphi_m = 0,866 \varrho_0^{0,5}$ berechnen, was mit der Annahme der Gleichheit der Summanden in $B: 2 \varrho_0 = 4/3 \varphi_m^2$ offenbar im Widerspruch steht. Aus diesen Gründen scheint die Untersuchung der Linienprofile auf die richtigeren Resultate zu führen.

1. Variante $\beta = 1/8^2$).

Diese Variante ist dadurch gekennzeichnet, dass die radiale sphärische Aberration verschwindet. Aus ihren Abbildungsgleichungen

$$\varrho^* = -\varrho_0 + \frac{1}{2} \varrho_0^2 - \frac{5}{6} \zeta_0^2 - \frac{4}{3} \varphi_z^2$$

$$\zeta^* = -\zeta_0 + \frac{1}{3} \varrho_0 \zeta_0 - \frac{8}{3} \varphi_r \varphi_z$$

folgt für den maximalen Austrittswinkel φ_{zm} bei Optimalbedingungen

$$\varphi_{zm} = 0,173 \cdot A^{0,5} \quad \text{für} \quad \varphi_r = 0.$$

Damit aber das Linienprofil in $\zeta^* = 0$ durch die achsiale Bildverschiebung bei Austrittswinkeln $\varphi_r \neq 0$ nicht verbreitert wird, muss die Form der Blende so gewählt werden, dass die Bedingung $2 \varrho_0 = 4/3 \varphi_z^2 + 5/6 \zeta^2$ in $\zeta^* = 0$ eingehalten wird. Daraus lässt sich die von A unabhängige Blendenform berechnen zu

$$\frac{\varphi_z}{\varphi_{zm}} = \left(1 + \frac{40}{9} \cdot \varphi_r^2 \right)^{-0,5}.$$

Der Raumwinkel in % berechnet sich daraus zu

$$T = 5,5 \cdot A^{0,5} \cdot \arctg (\varphi_{rm} - 0,74 \varphi_{rm}^3)$$

wobei φ_{rm} hier den durch die Apparatedimensionen vorgegebenen radialen Austrittswinkel bedeutet.

Wegen der Verzerrung der Achse $\varrho_0 = 0$ durch die Abbildung und der damit verbundenen Profilverbreiterung in $\zeta^* \neq 0$ kann die

Quellenhöhe nicht beliebig gross gewählt werden, ohne dass entweder das Auflösungsvermögen verschlechtert oder durch eine zusätzliche achsiale Bildblende der Raumwinkel verkleinert wird. Für eine zulässige maximale Quellenhöhe ζ_0 erhält man den Wert

$$\zeta_0 = 0,22 \cdot A^{0,5}.$$

Die Lichtstärke folgt damit der Beziehung

$$L \cong 0,1 \varphi_r A^2.$$

2. Variante $\beta = 3(8^4)^5)^6)^7$.

Hier verschwindet die achsiale sphärische Aberration. Aus den Abbildungsgleichungen

$$\varrho^* = -\varrho_0 + \frac{1}{6} \varrho_0^2 - \frac{1}{2} \zeta_0^2 - \frac{4}{3} \varphi_r^2$$

$$\zeta^* = -\zeta_0 + \varrho_0 \zeta_0$$

ergibt sich der maximale Austrittswinkel φ_{rm} zu

$$\varphi_{rm} = 0,173 \cdot A^{0,5}.$$

Da aber die Abbildungsgleichungen frei von φ_z sind, kann nach der Rechnung zweiter Ordnung φ_z beliebig gross gemacht werden, ohne die Abbildung irgendwie zu beeinflussen. Ferner wird φ_{rm} unabhängig von φ_z , d. h. die Blende wird begrenzt durch $\varphi_r(A)$ und den durch die Konstruktion vorgegebenen Maximalwert φ_{zm} . Gibt man der Zählrohrblende die Form

$$\sigma_{Bl}(\zeta) = \left(-\frac{1}{2} \pm 1\right) \cdot \varrho_0 + \frac{1}{6} \varrho_0^2 - \frac{1}{2} \zeta^2$$

so kann neben φ_z auch ζ_0 beliebig gross werden, da das Bild der Quelle durch einen Austrittswinkel in achsialer Richtung nicht verschoben wird.

Der Raumwinkel dieses Types wird zu

$$T = 5,5 \cdot A^{0,5} \cdot \arctg \varphi_{zm}.$$

3. Zusammenstellung.

In der folgenden Tabelle werden die Charakteristiken der beiden Varianten auf Grund der Abbildungsgleichungen zweiter Ordnung zusammengestellt. Es wurde dazu angenommen, dass die durch die Konstruktion gegebenen maximalen aberrationsfreien Austrittswinkel $\varphi = \arctg 0,4$ betragen.

Doppeltfokussierende Spektrometer
Vergleiche auf Grund der Abbildungen zweiter Ordnung.

Feld	H_z	$1 - 1/2 \varrho + 1/8 \varrho^2$	$1 - 1/2 \varrho + 2/8 \varrho^2$	$1 - 1/2 \varrho + 3/8 \varrho^2$
Quelle	ϱ_0 ζ_0	0,02 A 0,2 A ^{0,5}	0,02 A $\sim A$	0,02 A keine Maximalbedingung
Quellenfläche		0,004 A ^{1,5}	$\sim A^2$	0,02 A · ζ_0
Winkel	φ_r φ_z	keine Maximalbedingung 0,173 A ^{0,5}	0,245 A ^{0,5} 0,245 A ^{0,5}	0,173 A ^{0,5} keine Maximalbedingung
Blende		$\varphi_z = \varphi_{zm} (1 + 40/9 \varphi_r^2)^{-0,5}$	$\varphi_z^2 + \varphi_r^2 = 0,06 A$ kreisförmig	$\varphi_r =$ konstant rechteckig
Raumwinkel	$T_{\%}$	$5,5 \cdot A \cdot \varphi_r (1 - 0,74 \varphi_r^2)$	1,5 A	$5,5 A^{0,5} \cdot \varphi_z$
Lichtstärke	$L_{\%}$	$\sim A^2$	$\sim A^3$	$\sim A^{1,5}$

Die aufgeführten Daten für $\beta = 2.83^{11)}$ entsprechen einer Variante, welche bei Auflösungsvermögen $A \geq 2\%$ besonders grosse Raumwinkel bringt, für hohe Auflösungsvermögen jedoch nicht geeignet ist.

Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die Variante $\beta = 3/8$ die besten Charakteristiken aufweist. Unter gleichen Bedingungen ist ihr Raumwinkel um ca. 10% grösser als mit $\beta = 1.8$. Ausserdem gibt es für die Quellenhöhe $2\varrho_0$ bei $\beta = 3/8$ keine Maximalbedingung, da keine achsiale Bildverschiebung auftritt. Die Lichtstärke wird deshalb viel grösser und folgt der für hohe Auflösungsvermögen günstigsten Beziehung $L \sim A^{1.5}$.

In sämtlichen in der Tabelle aufgeführten Beziehungen stellt das Auflösungsvermögen A die relative Halbwertsbreite des Linienprofils im Impulsmaßstab dar. Der Raumwinkel T ist definiert als die dimensionslose Fläche des Profils, er gibt also denjenigen Bruchteil aller emittierten Elektronen an, welche die Fokussierungsfläche erreichen. Nach diesen Definitionen gilt die berechnete Beziehung $T(A)$ also nur dann, wenn mit Filmen gemessen wird. Für die Messung mit Zählern müssen A und T korrigiert und auf eine neue Intensitätsverteilung bezogen werden, welche man erhält, wenn das Linienprofil mit einem Spalt der Breite 2σ abgetastet wird. Die Lichtstärke bei gegebenem Auflösungsvermögen wird dann maximal, wenn die Spaltbreite 2σ gleich der Halbwertsbreite $2\varrho_0$ des Linienprofils wird und das Zentrum des Spaltes im Radius $\varrho = -\frac{1}{2}\varrho_0$ liegt. Mit diesen Daten wird im Zähler die in Fig. 2b dargestellte Intensitätsverteilung erhalten. Die maximale im Zähler gemessene Intensität J_{\max} beträgt bei dieser günstigsten Einstellung $0.75 T$, d. h. $0.75 T\%$ aller emittierten Elektronen gelangen in den Zähler. Das Auflösungsvermögen A^* für die Zählermessung berechnet sich aus der Halbwertsbreite des neuen Profils zu $1.276 A$. Die für die Filmmessung gültigen Beziehungen $T = c_T \cdot A^{0.5}$ und $L = c_L \cdot A^{1.5}$ sind somit für Messungen mit Zählern zu ersetzen durch $T^* = 1.51 \cdot c_T \cdot A^{0.5}$ und $L^* = 1.92 \cdot c_L \cdot A^{1.5}$.

Die folgenden Ausführungen beschränken sich ausschliesslich auf den lichtstärksten Typ mit $\beta = 3/8$.

II. Abbildungen dritter Ordnung.

Die Abbildungsgleichungen zweiter Ordnung für $\beta = 3/8$ geben den Zusammenhang zwischen dem Austrittswinkel φ_r , der Quellenbreite $2\varrho_0$ und dem Auflösungsvermögen A . Will man aber bei einem sehr grossen Raumwinkel ein hohes Auflösungsvermögen erreichen, so sollten die Abbildungsgleichungen dritter Ordnung be-

kannt sein, denn erst aus den Gleidern $\varphi_z^2 \varphi_r$ in ϱ^* und φ_z^3 und $\varphi_z \varphi_r^2$ in ζ^* erhält man Daten über den zulässigen maximalen achsialen Austrittswinkel φ_z .

Die Rechnung wird nach der bekannten Näherungsmethode durchgeführt, indem man die dimensionslosen Bahnkoordinaten ϱ, ζ nach Potenzen der Anfangsbedingungen $\varrho_0, \zeta_0, \varphi_r, \varphi_z$ entwickelt. Gesucht werden die Abbildungsgleichungen dritter Ordnung für eine flache ausgedehnte Quelle. Daraus lassen sich der dritte Feldkoeffizient γ und dann der maximale Austrittswinkel φ_z berechnen.

1. Gleichungen zweiter Ordnung¹⁾.

Sämtliche in den Bewegungsgleichungen vorkommenden konstanten Größen werden zu 1 normiert.

In der Mittelebene ist das Feld gegeben durch

$$H_z = 1 - \frac{1}{2} \varrho + \frac{3}{8} \varrho^2 - \gamma \varrho^3.$$

Aus $\text{div } \vec{H} = 0$ und $\text{rot } \vec{H} = 0$ berechnen sich die Feldkomponenten zu

$$\begin{aligned} H_z &= 1 - \frac{1}{2} \varrho + \frac{3}{8} \varrho^2 - \gamma \varrho^3 - \zeta^2 \cdot \left[\frac{1}{8} + \left(\frac{5}{8} - 3\gamma \right) \varrho \right] \\ H_r &= \zeta \cdot \left(-\frac{1}{2} + \frac{3}{4} \varrho - 3\gamma \varrho^2 \right) - \zeta^3 \cdot \left(\frac{5}{24} - \gamma \right). \end{aligned} \quad (1)$$

Mit dem üblichen Ansatz $\varrho = \sum \lambda^n \varrho_n$ und $\zeta = \sum \lambda^n \zeta_n$, $n = 1 \dots 3$ erhält man aus den Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} -\ddot{\varrho} + (1 + \varrho) \cdot \dot{\Theta}^2 &= (1 + \varrho) \cdot \Theta \cdot H_z \\ \ddot{\zeta} &= (1 + \varrho) \cdot \Theta \cdot H_r \end{aligned} \quad (2)$$

$$\dot{\varrho}^2 + (1 + \varrho)^2 \cdot \Theta^2 + \dot{\zeta}^2 = 1$$

die folgenden Differentialgleichungen:

1. Ordnung:

$$\begin{aligned} \ddot{\varrho}_1 + \frac{1}{2} \varrho_1 &= 0 \\ \ddot{\zeta}_1 + \frac{1}{2} \zeta_1 &= 0 \\ \Theta_1 &= -\varrho_1. \end{aligned}$$

2. Ordnung:

$$\begin{aligned} \ddot{\varrho}_2 + \frac{1}{2} \varrho_2 &= \frac{5}{8} \varrho_1^2 + \frac{1}{8} \zeta_1^2 - \frac{1}{2} (\dot{\varrho}_1^2 + \dot{\zeta}_1^2) \\ \ddot{\zeta}_2 + \frac{1}{2} \zeta_2 &= \frac{3}{4} \varrho_1 \zeta_1 \\ \dot{\Theta}_2 &= -\varrho_2 + \varrho_1^2 - \frac{1}{2} (\dot{\varrho}_1^2 + \dot{\zeta}_1^2). \end{aligned}$$

3. Ordnung:

$$\ddot{\varrho}_3 + \frac{1}{2} \dot{\varrho}_3 = (\gamma - 1) \varrho_1^3 + \frac{5}{4} \varrho_1 \dot{\varrho}_2 - \left(3\gamma - \frac{5}{8}\right) \varrho_1 \dot{\varrho}_1^2 + \frac{1}{4} \dot{\varrho}_1 \dot{\varrho}_2^2 - \dot{\varrho}_1 \dot{\varrho}_2 - \dot{\zeta}_1 \dot{\zeta}_2 + \frac{3}{4} \varrho_1 (\dot{\varrho}_1^2 + \dot{\zeta}_1^2) \quad (3a)$$

$$\ddot{\zeta}_3 + \frac{1}{2} \dot{\zeta}_3 = \frac{3}{4} \varrho_1 \dot{\zeta}_2 + \frac{3}{4} \varrho_2 \dot{\zeta}_1 - 3\gamma \varrho_1^2 \dot{\zeta}_1 - \left(\frac{5}{24} - \gamma\right) \dot{\zeta}_1^3 + \frac{1}{4} \dot{\varrho}_1 (\dot{\varrho}_1^2 + \dot{\zeta}_1^2)$$

$$\dot{\Theta}_3 = -\varrho_3 + 2\varrho_1 \varrho_2 - \varrho_1^3 + \frac{1}{2} \varrho_1 (\dot{\varrho}_1^2 + \dot{\zeta}_1^2) - \dot{\varrho}_1 \dot{\varrho}_2 - \dot{\zeta}_1 \dot{\zeta}_2. \quad (3b)$$

Die Lösungen zweiter Ordnung sind von SHULL¹⁾ berechnet worden und lauten

$$\begin{aligned} \varrho_{12} = & \left(\varrho_0 - \frac{1}{12} \dot{\varrho}_0^2 + \frac{1}{4} \dot{\varrho}_0^2 - \frac{4}{3} \varphi_r^2 \right) \cdot c_1 + \sqrt{2} \left(\varphi_r + \frac{7}{6} \varrho_0 \varphi_r + \frac{1}{2} \dot{\varrho}_0 \varphi_z \right) \cdot s_1 \\ & + \left(-\frac{7}{12} \varrho_0^2 - \frac{1}{8} \varrho_0^2 + \frac{7}{12} \varphi_r^2 + \frac{1}{4} \varphi_z^2 \right) \cdot c_2 + \sqrt{2} \left(-\frac{7}{12} \varrho_0 \varphi_r + \frac{1}{4} \dot{\varrho}_0 \varphi_z \right) \cdot s_2 \\ & + \frac{3}{8} \varrho_0^2 - \frac{1}{8} \dot{\varrho}_0^2 + \frac{3}{4} \varphi_r^2 - \frac{1}{4} \varphi_z^2. \end{aligned} \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} \zeta_{12} = & \left(\dot{\zeta}_0 - \frac{1}{2} \varrho_0 \dot{\zeta}_0 - 2\varphi_r \varphi_z \right) \cdot c_1 + \sqrt{2} \left(\varphi_z + \frac{1}{2} \varrho_0 \varphi_z + \frac{1}{2} \dot{\zeta}_0 \varphi_r \right) \cdot s_1 \\ & + \left(-\frac{1}{4} \varrho_0 \dot{\zeta}_0 + \frac{1}{2} \varphi_r \varphi_z \right) \cdot c_2 + \sqrt{2} \left(\frac{1}{4} \varrho_0 \varphi_z + \frac{1}{4} \dot{\zeta}_0 \varphi_r \right) \cdot s_2 \\ & + \frac{3}{4} \varrho_0 \dot{\zeta}_0 + \frac{3}{2} \varphi_r \varphi_z. \end{aligned} \quad (4b)$$

$$\begin{aligned} \Theta_{12} = & \left(2\varphi_r + \frac{7}{3} \varrho_0 \varphi_r + \dot{\zeta}_0 \varphi_z \right) \cdot c_1 + \sqrt{2} \left(-\varrho_0 - \frac{1}{12} \varrho_0^2 - \frac{1}{4} \dot{\varrho}_0^2 - \frac{4}{3} \varphi_r^2 \right) s_1 \\ & - \left(\frac{11}{6} \varrho_0 \varphi_r - \frac{1}{2} \dot{\zeta}_0 \varphi_z \right) \cdot c_2 + \sqrt{2} \left(\frac{11}{24} \varrho_0^2 + \frac{1}{8} \dot{\zeta}_0^2 - \frac{11}{12} \varphi_r^2 - \frac{1}{4} \varphi_z^2 \right) \cdot s_2 \\ & + t - \frac{1}{2} \varrho_0 \varphi_r - \frac{1}{2} \dot{\zeta}_0 \varphi_z - 2\varphi_r \end{aligned} \quad (4c)$$

wobei $c_n = \cos n/\sqrt{2} \cdot t$ und $s_n = \sin n/\sqrt{2} \cdot t$.

Aus der letzten Gleichung findet man für die Fokussierungszeit $t^*(\sqrt{2} \cdot \pi)$ den Ausdruck zweiter Ordnung

$$t_{12}^* = \sqrt{2} \pi + 4\varphi_r + \frac{2}{3} \varrho_0 \varphi_r + 2\dot{\zeta}_0 \varphi_z. \quad (5)$$

Damit ergeben sich die Bildkoordinaten bis zur dritten Ordnung aus den Bahngleichungen ϱ_{12} und ζ_{12} zu

$$\varrho^* = \varrho_3^* - \varrho_0 + \frac{1}{6} \varrho_0^2 - \frac{4}{3} \varphi_r^2 - \frac{1}{2} \dot{\zeta}_0^2 - 6\varrho_0 \varphi_r^2 - 6\dot{\zeta}_0 \varphi_r \varphi_z \quad (6a)$$

$$\zeta^* = \zeta_3^* - \dot{\zeta}_0 + \varrho_0 \dot{\zeta}_0 - 2\dot{\zeta}_0 \varphi_r^2 - \frac{14}{3} \varrho_0 \varphi_r \varphi_z. \quad (6b)$$

2. Gleichungen dritter Ordnung.

Die Differentialgleichungen für ϱ_3 und ζ_3 lassen sich auf die folgende Form bringen:

$$\ddot{x}_3 + \frac{1}{2} x_3 = A_0 + A_1 c_1 + A_2 s_1 + B_1 c_2 + B_2 s_2 + C_1 c_3 + C_2 s_1.$$

Mit den Anfangsbedingungen $x_3(t=0) = 0$ und $\dot{x}_3(t=0) = 0$ lautet die Lösung

$$\begin{aligned} x_3 = & \left(\frac{2}{3} B_1 + \frac{1}{4} C_1 - 2 A_0 \right) \cdot c_1 + \left(A_2 + \frac{4}{3} B_2 + \frac{3}{4} C_2 \right) \cdot s_1 \\ & - \frac{\sqrt{2}}{2} A_2 \cdot t \cdot c_1 + \frac{\sqrt{2}}{2} A_1 \cdot t \cdot s_1 - \frac{2}{3} B_1 \cdot c_2 - \frac{2}{3} B_2 \cdot s_2 \\ & - \frac{1}{4} C_1 \cdot c_3 - \frac{1}{4} C_2 \cdot s_3 + 2 A_0. \end{aligned}$$

Daraus erhält man schliesslich nach dem Fokussierungswinkel $\Theta = \sqrt{2} \pi$ bzw. nach der Fokussierungszeit t_2^* die gesuchten Bildkoordinaten x_3^* für die Gleichung (6) zu

$$x_3^* = 4 A_0 - \frac{4}{3} B_1 + \pi A_2 = 4 D + \pi A_2.$$

Die Berechnung von D und A_2 nach den Gleichungen (3) aus $\varrho_{1,2}$ und $\zeta_{1,2}$ führt auf folgende Werte:

für ϱ_3 :

$$\begin{aligned} D = & -\frac{1}{144} \varrho_0^3 + \frac{7}{48} \varrho_0 \zeta_0^2 + \frac{13}{9} \varrho_0 \varphi_r^2 + \frac{7}{6} \zeta_0 \varphi_r \varphi_z \\ \frac{A_2}{\sqrt{2}} = & \frac{3}{4} \left(\gamma - \frac{43}{144} \right) \varrho_0^2 \varphi_r - \frac{3}{4} \left(\gamma - \frac{25}{48} \right) \zeta_0^2 \varphi_r + \frac{3}{2} \left(\gamma - \frac{43}{144} \right) \varphi_r^3 \\ & - \frac{9}{2} \left(\gamma - \frac{43}{144} \right) \varphi_r \varphi_z^2 - \frac{3}{2} \left(\gamma - \frac{3}{16} \right) \varrho_0 \zeta_0 \varphi_z \end{aligned} \quad (7)$$

für ζ_3 :

$$\begin{aligned} D = & \frac{7}{6} \varrho_0 \varphi_r \varphi_z - \frac{7}{48} \varrho_0^2 \zeta_0 + \frac{1}{16} \zeta_0^3 + \frac{1}{2} \zeta_0 \varphi_z^2 + \frac{1}{6} \zeta_0 \varphi_r^2 \\ \frac{A_2}{\sqrt{2}} = & -\frac{3}{4} \left(\gamma - \frac{25}{48} \right) \varrho_0^2 \varphi_z - \frac{3}{2} \left(\gamma - \frac{3}{16} \right) \varrho_0 \zeta_0 \varphi_r + \frac{3}{2} \left(\gamma - \frac{17}{48} \right) \varphi_z^3 \\ & - \frac{9}{2} \left(\gamma - \frac{43}{144} \right) \varphi_r^2 \varphi_z + \frac{3}{4} \left(\gamma - \frac{17}{48} \right) \zeta_0^2 \varphi_z. \end{aligned} \quad (8)$$

Damit erhält man für die Abbildungsgleichungen für eine ausgedehnte flache Quelle:

$$\begin{aligned}\varrho_3^* = & -\varrho_0 + \frac{1}{6}\varrho_0^2 - \frac{1}{36}\varrho_0^3 - \frac{1}{2}\zeta_0^2 + \frac{7}{12}\varrho_0\zeta_0^2 \\ & - \frac{4}{3}\varphi_r^2 + \frac{3\pi}{2}\left(\gamma - \frac{43}{144}\right)\varphi_r^3 - \frac{9\pi}{2}\left(\gamma - \frac{43}{144}\right)\varphi_r\varphi_z^2 \\ & + \frac{3\pi}{4}\left(\gamma - \frac{43}{144}\right)\varphi_r^2\varphi_z - \frac{3\pi}{4}\left(\gamma - \frac{25}{48}\right)\varphi_r^2\varphi_z - \frac{3\pi}{2}\left(\gamma - \frac{3}{16}\right)\varrho_0\varphi_r\varphi_z \\ & - \frac{2}{9}\varrho_0\varphi_r^2 - \frac{4}{3}\zeta_0\varphi_r\varphi_z.\end{aligned}\quad (9a)$$

$$\begin{aligned}\zeta_3^* = & -\zeta_0 + \varrho_0\zeta_0 + \frac{1}{4}\zeta_0^3 - \frac{7}{12}\varrho_0^2\zeta_0 \\ & - \frac{9\pi}{2}\left(\gamma - \frac{43}{144}\right)\varphi_r^2\varphi_z + \frac{3\pi}{2}\left(\gamma - \frac{17}{48}\right)\varphi_z^3 - \frac{3\pi}{2}\left(\gamma - \frac{25}{48}\right)\varrho_0^2\varphi_z \\ & - \frac{3\pi}{2}\left(\gamma - \frac{3}{16}\right)\varrho_0\zeta_0\varphi_r - \frac{3\pi}{2}\left(\gamma - \frac{17}{48}\right)\varphi_r^2\varphi_z - \frac{2}{3}\zeta_0\varphi_r^2.\end{aligned}\quad (9b)$$

3. Diskussion der Abbildungsgleichungen.

Für den dritten Feldkoeffizienten γ kommen hauptsächlich die folgenden beiden Werte in Frage: 1. $\gamma = 17/48$ und 2. $\gamma = 43/144$.

Mit $\gamma = 17/48$ wird bei grossen achsialen Öffnungen q_z die achsiale Bildverschiebung klein, hingegen wird mit $\gamma = 43/144$ die radiale Verschiebung unabhängig von q_z . Welche dieser beiden Möglichkeiten für eine hohe Auflösung besser geeignet ist, kann erst die folgende eingehende Untersuchung zeigen.

31. Variante $\gamma = 17/48$.

Die Abbildungsgleichungen lauten hier für eine ausgedehnte Quelle:

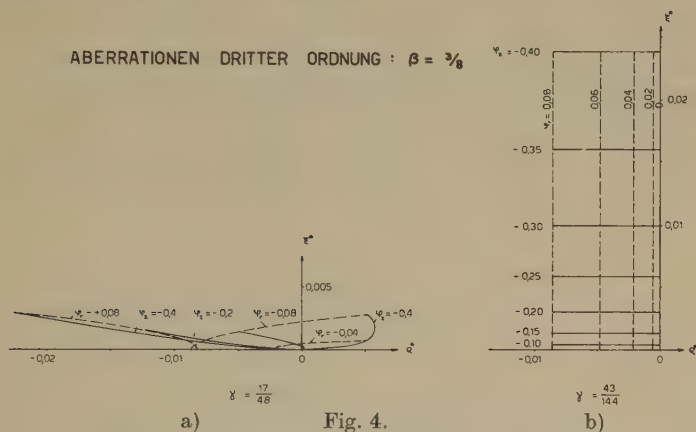
$$\begin{aligned}\varrho^* = & \varrho_0 + 1,666\varrho_0^2 - 0,0277\varrho_0^3 - 0,5\zeta_0^2 + 0,5833\varrho_0\zeta_0^2 \\ & - 0,333\varphi_r^2 + 0,3703\varphi_r^3 - 1,111\varphi_r\varphi_z^2 + 0,1851\zeta_0^2\varphi_r \\ & + 0,556\zeta_0^2\varphi_r - 1,112\varrho_0\zeta_0\varphi_z - 0,222\varrho_0\varphi_r^2 - 1,333\zeta_0\varphi_r\varphi_z.\end{aligned}\quad (10a)$$

$$\begin{aligned}\zeta^* = & -\zeta_0 + \varrho_0\zeta_0 + 0,250\zeta_0^3 - 0,5833\varrho_0^2\zeta_0 - 1,111\varphi_r^2\varphi_z \\ & + 0,556\varrho_0^2\varphi_z - 1,112\varrho_0\zeta_0\varphi_r + 0,666\zeta_0\varphi_r^2.\end{aligned}\quad (10b)$$

In der Fig. 4 ist die Abbildung einer punktförmigen Quelle dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die achsiale Bildverschiebung

auch bei grossen achsialen Winkeln φ_z klein bleibt. Sie wird nur bestimmt durch das Glied $\varphi_r^2 \varphi_z$ das bei hohen Auflösungsvermögen sehr klein wird.

Hingegen taucht in ϱ^* ein Glied $\varphi_z^2 \varphi_r$ auf, das bei hohen Auflösungsvermögen und grossen φ_z grösser werden kann als das Glied zweiter Ordnung φ_r^2 , also eine stark defokussierende Wirkung zeigt und das Auflösungsvermögen verschlechtert. Dieser Einfluss lässt



Aberrationen dritter Ordnung für $\beta = 3/8$:

sich am besten an den Linienprofilen in der Mittelebene für verschiedene achsiale Austrittswinkel φ_z darstellen (Fig. 5), wobei die Optimalbedingung $\varphi_{rm} = 0,173 \cdot A^{\frac{1}{2}}$ gilt. Dabei zeigt sich, dass mit zunehmendem φ_z das Maximum immer stärker in Richtung $+\varrho^*$ verschoben und gleichzeitig das Profil abgeflacht und stark verbreitert wird. Es muss deshalb ein Optimalwert für φ_z so gewählt werden, dass das Auflösungsvermögen nicht wesentlich verschlechtert, der Raumwinkel aber nicht unnötig verkleinert wird. Eine Bedingung für diesen Wert φ_{zm} ergibt sich daraus, dass die Bildpunkte der Elektronen mit den Anfangsbedingungen $+\varrho_0$, $+\varphi_r$, φ_z und $-\varrho_0$, $-\varphi_r$, φ_z zusammenfallen sollen. Daraus folgt die Beziehung $\varrho_0 = 1,11 \varphi_z^2 \varphi_r$ oder, für φ_z als Funktion des Auflösungsvermögens

$$\varphi_z = 0,32 \cdot A^{0,25}.$$

Diese Bedingung führt auf geometrisch ähnliche Linienprofile unabhängig von A .

Daraus und mit der Optimalbedingung für φ_r berechnet sich der Raumwinkel T (in %) zu

$$T = 1,75 \cdot A^{0,75} \quad \text{für} \quad A \leq 2,45\%$$

wenn der maximale Wert für q_z 0,4 beträgt. Für $A \geq 2,45\%$ bleibt die im letzten Kapitel aufgestellte Beziehung $T = 2,2 \cdot A^{\frac{1}{2}}$ erhalten.

Für eine maximale Quellenhöhe ζ_0 lässt sich höchstens fordern, dass die Glieder $\zeta_0 \varphi_r \varphi_z$ und $\zeta_0^2 \varphi_r$ in ϱ^* kleiner bleiben als das defokus-

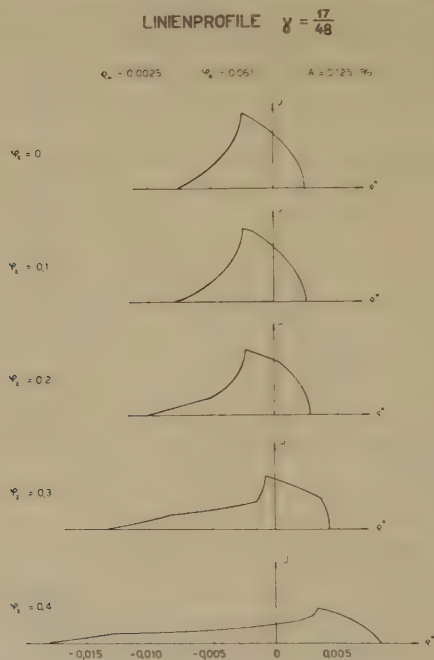


Fig. 5.

Linienprofile für $\gamma = 17/48$ bei verschiedenen achsialen Austrittswinkeln φ_z .

$$\varrho_0 = 0,0025, \quad \varphi_R = 0,061, \quad A = 0,125\%$$

sierende Glied $\varphi_r q_z^2$. Daraus folgt $\zeta_0 = 0,53 \cdot A^{0,25}$, bzw. $\zeta_0 = 0,45 \cdot A^{0,25}$, d. h. bei Auflösungsvermögen $A \geq 10^{-3}\%$ wird ζ^* nicht beschränkt.

Damit erhält man für die Lichtstärke (in %) den Ausdruck

$$L = 0,56 \cdot 10^{-2} \cdot A^{1,75} \quad \text{für } A \leq 2,45\%$$

und
$$L = 0,70 \cdot 10^{-2} \cdot A^{1,5} \quad \text{für } A \geq 2,45\%.$$

32. Variante $\gamma = 43/144$.

Die Abbildungen werden bestimmt durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} \varrho^* = & -\varrho_0 + 1,666 \varrho_0^2 - 0,0277 \varrho_0^3 - 0,5 \zeta_0^2 + 0,5833 \varrho_0 \zeta_0^2 \\ & - 1,33 \varphi_r^2 + 0,740 \zeta_0^2 \varphi_r - 0,740 \varrho_0 \zeta_0 \varphi_z - 0,222 \varrho_0 \varphi_r^2 \\ & - 1,333 \zeta_0 \varphi_r \ddot{\varphi}_z; \end{aligned} \quad (11a)$$

$$\zeta^* = -\zeta_0 + \varrho_0 \zeta_0 + 0,250 \zeta_0^3 - 0,5833 \varrho_0^2 \zeta_0 - 0,3703 \varphi_z^3 \\ + 0,740 \varrho_0^2 \varphi_z - 0,740 \varrho_0 \zeta_0 \varphi_r - 0,1851 \zeta_0^2 \varphi_z + 0,666 \zeta_0 \varphi_r^2. \quad (11b)$$

Bei dieser Variante wird die Abbildung in ϱ^* der punktförmigen Quelle unabhängig von φ_z . Andererseits bringt das Glied φ_z^3 in ζ^* eine starke achsiale Bildverschiebung mit sich. Infolge der Verzerrung der Quellenachse $\varrho_0 = 0$ durch die Abbildung wird mit zunehmendem Abstand von der Mittelebene das Linienprofil immer mehr verbreitert. Um daher das Auflösungsvermögen nicht zu stark zu beeinflussen, sollte entweder der Austrittswinkel φ_z oder die Bildhöhe begrenzt werden. Eine günstige Charakteristik erhält man dann, wenn aus dem Bild der Bereich $|\zeta^*| \leq |\zeta_{0 \max}|$ ausgeblendet wird. Dadurch wird nur ein Bruchteil η der gesamten Intensität zur Messung ausgenützt. Dabei berechnet sich η zu

$$\eta = 1 - \frac{1}{8 \kappa}$$

wobei κ nach der Beziehung

$$\zeta_{0 \max} = \kappa \cdot 0,370 \varphi_z^3$$

definiert ist. Es gibt nun einen solchen Wert ψ_z für φ_z , für welchen die achsiale Bildverschiebung gleich $2 \zeta_{0 \max}$ wird. Eine Vergrößerung des Winkels φ_z über ψ_z hinaus bringt deshalb keine weitere Zunahme der Intensität mehr. Dieser Wert lässt sich aus

$$\zeta_{0 \max} = 0,185 \psi_z^3$$

berechnen, wobei $\kappa = 0,5$ und $\eta = 75\%$ werden.

Vorteilhaftere Messbedingungen erhält man jedoch mit $\kappa = 1,0$ und $\eta = 87,5\%$. ψ_z ergibt sich dann aus $\zeta_{0 \max} = 0,37 \psi_z^3$. Eine Begrenzung von ζ_0 erhält man aus der Bedingung, dass die radiale Bildverschiebung durch ζ_0^2 kleiner bleiben soll als ϱ_0 . Damit wird $\zeta_0 = 1,4 \cdot \varrho_0^{0,5}$, oder in Abhängigkeit des Auflösungsvermögens:

$$\zeta_0 = 0,2 A^{0,5}$$

Daraus folgt für den Maximalwert des Austrittswinkels φ_{zm}

$$\varphi_{zm} = 0,81 A^{0,166}$$

und für den Raumwinkel

$$T = 4,5 A^{0,66} \quad \text{für} \quad A \leq 0,015 \%$$

Mit der Quellenfläche

$$F = 0,016 A^{1,5} \quad \text{für} \quad A \leq 0,04 \%$$

berechnet sich schliesslich die Lichtstärke des Apparates zu

$$L = 7,2 \cdot 10^{-2} A^{2,166} \quad \eta = 87,5 \% \quad A \leq 0,015\%$$

$$L = 3,5 \cdot 10^{-2} A^{2,0} \quad 0,015 \% \leq A \leq 0,04\%$$

Für $A \geq 0,04\%$ gelten die im letzten Kapitel zusammengestellten Beziehungen für T , F und L .

33. Vergleiche.

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der beiden Varianten zusammengestellt. Dabei wurden folgende, durch die Konstruktion gegebenen Maximalwerte angenommen:

1. Quellenhöhe $\zeta_0 = 0,04$
2. Achsialer Austrittswinkel $\varphi_z = 0,4$

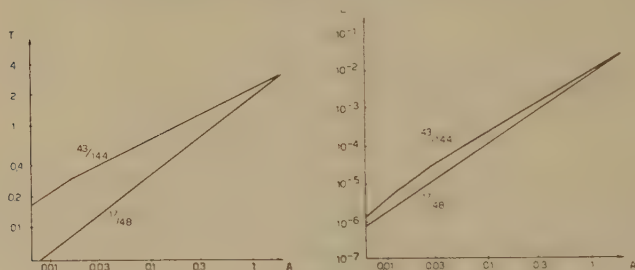


Fig. 6.

Charakteristiken für $\gamma = 17/48$ und $\gamma = 43/144$.

a) Raumwinkel T (%)

b) Lichtstärke L (%).

Es zeigt sich, dass bei hohen Auflösungsvermögen der zulässige Raumwinkel beim Typ $\gamma = 43/144$ bedeutend grösser wird als bei $\gamma = 17/48$.

Als Folge der starken achsialen Bildverschiebung muss bei $\gamma = 43/144$ für Auflösungsvermögen $A \geq 0,04\%$ die Quellenhöhe verkleinert werden. Trotzdem bleibt die Lichtstärke dieser Variante im ganzen Messbereich grösser.

III. Doppeltfokussierender Spektrograph.

Beim Halbkreispektrograph wird gleichzeitig ein ganzer Bereich des Elektronenspektrums auf einen Film registriert. Dadurch, dass der Ablenkungsmagnet dieses Apparates als Permanentmagnet ausgebildet wird, ist eine ideale Feldstabilisierung gegeben, die gestattet, beliebig hohe Auflösungsvermögen zu erreichen. Hingegen ist als Folge der nur eindimensionalen Fokussierung sein Raumwinkel ausserordentlich klein.

Zusammenstellung der Charakteristiken für $\beta = 3/8$.

	$\gamma = \frac{17}{48}$	$\gamma = \frac{43}{144}$
Quellenabmessungen \varnothing_0 ξ_0	0,02 A 0,04	0,02 A 0,2 A ^{0,5} 0,04 $A \leq 0,04\%$ $A \geq 0,04\%$
Quellenfläche F	$32 \cdot 10^{-4}$ A	0,016 A ^{1,5} $32 \cdot 10^{-4}$ A $A \leq 0,04\%$ $A \geq 0,04\%$
Austrittswinkel φ_1 φ_2	0,173 A ^{0,5} $0,32 \cdot A^{0,25}$ 0,4 $A \leq 2,45\%$ $A \geq 2,45\%$	0,173 A ^{0,5} $0,8 \cdot A^{0,166}$ 0,4 $A \leq 0,016\%$ $A \geq 0,016\%$
Raumwinkel T%	1,75 A ^{0,75} $2,2 A^{0,5}$ $A \leq 2,45\%$ $A \geq 2,45\%$	4,5 A ^{0,66} $2,2 A^{0,5}$ $A \leq 0,016\%$ $A \geq 0,016\%$
Lichtstärke L%	$0,56 \cdot 10^{-2} A^{1,75}$ $0,70 \cdot 10^{-2} A^{1,5}$ $A \leq 2,45\%$ $A \geq 2,45\%$	$7,2 \cdot 10^{-2} A^{2,16}$ $3,5 \cdot 10^{-2} A^{2,0}$ $0,70 \cdot 10^{-2} A^{1,5}$ $A \leq 0,016\%$ $A \geq 0,04\%$

Beim doppeltfokussierenden Spektrometer ist der Raumwinkel gross, der Bahnradius jedoch konstant. Die Dispersion dieses Apparates ist doppelt so gross wie beim Halbkreistyp.

Von Interesse wäre nun ein Apparat, der die Filmmessung des Halbkreispektrographen mit dem grossen Raumwinkel des doppeltfokussierenden Spektrometers vereint. In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob und unter welchen Bedingungen ein solcher doppeltfokussierender Spektrograph realisierbar ist.

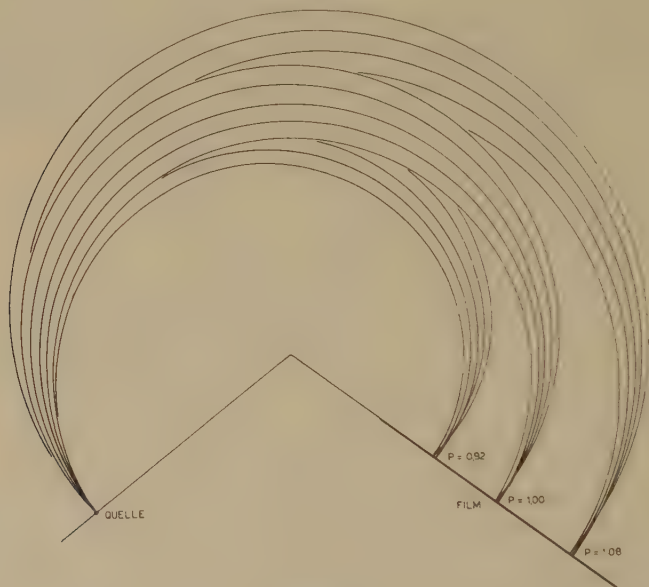


Fig. 7.

Prinzip des doppeltfokussierenden Spektrographen.

1. Allgemeine Bahngleichungen.

Die Bahn und die Abbildung für Elektronen, deren Impuls P vom Normalwert 1 abweicht, lässt sich aus den Gleichungen der vorangehenden Kapitel herleiten. Dazu nimmt man an, dass dem Impuls P ein neuer Normalbahnradius $a(P) = P \cdot H(a)^{-1}$ entspricht, um welchen die Elektronen P längs ihrer Bahn oszillieren. Der Ausgangspunkt der Bahn liegt nun aber nicht auf $a(P)$, sondern auf dem ursprünglichen Radius a_0 .

Kennt man die Koeffizienten α, β, γ der Feldstärke H_z in der Umgebung des Kreises $a(P)$, so kann man mit Hilfe der allgemeinen (für beliebige α, β, γ gültigen) Bahn- und Abbildungsgleichungen die Bahn und das Bild der Quelle in der Fokussierungsfläche finden.

Diese Gleichungen beziehen sich alle auf den Radius $a(P)$ und müssen dann auf a_0 transformiert werden.

Man hat somit folgende zwei Koordinatensysteme zu unterscheiden:

I. Im System I ist der Normalbahnradius a_0 zu 1 festgelegt. Dieses System ist unabhängig von P . Das Zentrum der Quelle liegt in a_0 .

II. Das System II bezieht sich auf $a_p = P \cdot H(a_p)^{-1}$ und ist somit impulsabhängig. Der Impuls P und die Feldstärke H_z auf a_p werden wieder zu 1 normiert. Alle Größen in diesem System werden durch den Index p gekennzeichnet und sind darstellbar als Funktion der entsprechenden Grösse im System I und der Impulsabweichung $p = P - 1$.

Den Koordinaten ϱ und ζ eines beliebigen Punktes im System I entsprechen die Koordinaten in II

$$\text{und} \quad \begin{aligned} \varrho_p &= \varrho \cdot \frac{1}{1 + \varrho_q} - \frac{\varrho_q}{1 + \varrho_q} \\ \zeta_p &= \zeta \cdot \frac{1}{1 + \varrho_q} \end{aligned}$$

wobei ϱ_q den Radius des Normalkreises a_p im System I darstellt.

Die Feldstärke im System II beträgt $H_{zp}(r) = H_z(r) \cdot H_z(a_p)^{-1}$ und lässt sich analog zu H_z nach ϱ_p entwickeln:

$$H_{zp} = 1 - \alpha_p \varrho_p + \beta_p \varrho_p^2 - \gamma_p \varrho_p^3 + \dots$$

Die Koeffizienten $\alpha_p, \beta_p, \gamma_p$ ergeben sich zu

$$\alpha_p = \alpha + (3\alpha - 4\beta)p + (16\alpha^2 - 32\alpha\beta + 16\beta^2 + \alpha - 12\beta + 12\gamma)p^2$$

$$\beta_p = \beta + (5\beta - 6\gamma)p + \dots$$

$$\gamma_p = \gamma + \dots$$

Um eine vom Impuls unabhängige doppelte Fokussierung zu erreichen, muss $\alpha = \frac{1}{2}$ und unabhängig von p werden. Dies ist nur dann möglich, wenn

$$\alpha_p = \frac{1}{2}, \quad \beta_p = \frac{3}{8}, \quad \gamma_p = \frac{5}{16}, \quad \dots$$

ist, d. h. wenn das Feld H_z in der Mittelebene wie $r^{-\frac{1}{2}}$ abnimmt.

Für diesen Feldverlauf wird $\varrho_p = 2p + p^2$; der Zusammenhang zwischen den beiden Systemen ist gegeben durch

$$\varrho_p = \varrho(1 - 2p + 3p^2 - \dots) + (-2p + 3p^2 - 4p^3 + \dots)$$

$$\zeta_p = \zeta(1 - 2p + 3p^2 - \dots)$$

Insbesondere erhält man als Anfangsbedingungen im System II

$$\begin{aligned}\varrho_{0p} &= \varrho_0(1 - 2p + 3p^2 - \dots) + (-2p + 3p^2 - 4p^3 + \dots) \\ \zeta_{0p} &= \zeta_0(1 - 2p + 3p^2 - \dots)\end{aligned}$$

Die Rücktransformation der Abbildung II nach I erfolgt nach den Gleichungen

$$\varrho^* = \varrho_p^*(1 + 2p + p^2) + 2p + p^2.$$

$$\zeta^* = \zeta_p^*(1 + 2p + p^2).$$

2. Abbildungsgleichungen.

Die Abbildungsgleichungen dritter Ordnung für $\gamma = 5.16$ lauten

$$\begin{aligned}\varrho^* &= -\varrho_{0p} + 0,166 \varrho_{0p}^2 - 0,0277 \varrho_{0p}^3 - 0,5 \zeta_{0p}^2 - 0,5833 \varrho_{0p} \zeta_{0p}^2 \\ &\quad - 1,33 \varphi_{rp}^2 + 0,0926 \varphi_{rp}^3 - 0,277 q_{rp} q_z^2 - 0,0463 \varrho_{0p}^2 q_{rp} \\ &\quad + 0,694 \zeta_{0p}^2 \varphi_{rp} - 0,833 \varrho_{0p} \zeta_{0p} q_z - 0,22 \varrho_{0p} q_{rp}^2 - 1,33 \zeta_{0p} q_{rp} q_z \quad (12a)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\zeta_p^* &= -\zeta_{0p} + \varrho_{0p} \zeta_{0p} + 0,25 \zeta_{0p}^3 - 0,583 \varrho_{0p}^2 \zeta_{0p} - 0,694 q_{rp}^2 q_z \\ &\quad - 0,277 \varphi_z^3 + 0,277 \varrho_{0p}^2 q_z - 0,833 \varrho_{0p} \zeta_{0p} \varrho_{rp} - 0,139 \zeta_{0p}^2 q_z \\ &\quad + 0,666 \zeta_{0p} \varphi_{rp}^2 \quad (12b)\end{aligned}$$

Da ϱ_{0p} im System II eine p -abhängige Konstante ist, tauchen in den Abbildungsgleichungen defokussierende Glieder auf, die q_{rp} und q_z allein enthalten. Man muss daher durch die Wahl geeigneter Parameter versuchen, vor allem das Glied mit q_{rp} in ϱ_p^* zu eliminieren.

Eine erste Möglichkeit zur Beeinflussung der Abbildungen ist durch den Blendenwinkel Θ_B gegeben: Da nämlich die Radialblende nicht am Ort der Quelle selbst, sondern erst unter einem Winkel Θ_B angebracht werden kann, ist der mittlere Austrittswinkel φ_{r0} nur für Elektronen mit $p = 0$ gleich Null. Für Elektronen mit dem Impuls $p \neq 0$ ist der Austrittswinkel q_{rp} zu ersetzen durch $q_r = q_{r0}$, wobei φ_{r0} von p und Θ_B abhängig ist.

Aus den Bahngleichungen für Elektronen einer punktförmigen Quelle erhält man mit der Bedingung $\varrho_p(\Theta_B) = \varrho_{p0}$ für q_{r0} den Ausdruck dritter Ordnung

$$\varphi_{r0} = 0,25 \varrho_{0p} \Theta_B - 0,0625 \varrho_{0p}^2 \Theta_B$$

und nach p entwickelt:

$$\varphi_{r0} = -0,5 p \Theta_B + 0,5 p^2 \Theta_B.$$

Einen weiteren Freiheitsgrad zur Erreichung einer φ_r^1 -unabhängigen Fokussierung erreicht man, indem man den Film nicht radial in

$\Theta_F = \sqrt{2} \pi$ fixiert, sondern in $\Theta = \Theta_F + \varepsilon$. Die Verschiebung ε kann von p abhängig gemacht werden und lässt sich darstellen als

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \cdot p + \varepsilon_2 \cdot p^2 + \dots$$

wobei ε_1 und ε_2 frei wählbar sind.

Die Abbildungsgleichungen ϱ_p^* und ζ_p^* in der neuen Filmfläche findet man, indem man in die Bahngleichungen für die Fokussierungszeit t^* den Ausdruck

$$t_\varepsilon^* = \sqrt{2} \pi + \varepsilon + 4 \varphi_{rp} - \varepsilon \varrho_{0p} + 0,66 \varrho_{0p} \varphi_{rp} + 2 \zeta_0 \varphi_z = t^* + \varepsilon - \varepsilon \varrho_{0p}$$

einsetzt:

$$\begin{aligned} \varrho_{p\varepsilon}^* &= \varrho_p^* - \varphi_{rp} \varepsilon + 0,66 \varrho_{0p} \varphi_{rp} \varepsilon - \zeta_{0p} \varphi_z \varepsilon + 0,25 \varrho_{0p} \varepsilon^2 \\ \zeta_{p\varepsilon}^* &= \zeta_p^* - \varphi_z \varepsilon - \varrho_{0p} \varphi_z \varepsilon + 0,25 \zeta_{0p} \varepsilon^2. \end{aligned}$$

Dabei stellen ϱ_p^* und ζ_p^* die Abbildungen in der Ebene $\Theta_F = \sqrt{2} \pi$ dar. Die ε enthaltenden Glieder rühren nur von den Bahngleichungen 1. und 2. Ordnung her und sind daher unabhängig vom Koeffizienten γ in der Feldentwicklung.

Mit diesen von p abhängigen Parametern

$$\begin{aligned} \varrho_{0p} &= -2p + 3p^2 \\ \varphi_{r0} &= -0,5 \Theta_B p + 0,5 \Theta_B p^2 \\ \varepsilon &= \varepsilon_1 p + \varepsilon_2 p^2 \end{aligned}$$

berechnet sich der Koeffizient des Austrittswinkels φ_r in ϱ_p^* zu

$$-\varepsilon - 2,66 \varphi_{r0} + 0,66 \varepsilon \varrho_{0p} - 0,44 \varrho_{0p} \varphi_{r0} + 0,0464 \varrho_0^2 p + 0,277 \varphi_{r0}^2.$$

Aus der Bedingung, dass dieser Koeffizient identisch gleich Null werden soll, lässt sich der Zusammenhang zwischen ε und p angeben:

$$\varepsilon = 1,33 \Theta_B \cdot p + (0,185 - 3,56 \Theta_B) \cdot p^2. \quad (13)$$

Damit lassen sich nun die allgemeinen Abbildungsgleichungen aufstellen. Nach der Transformation ins System I erhält man

$$\begin{aligned} \varrho^* &= 4p + 2,66 p^2 - 0,44 p^3 \\ &+ \varrho_0(-1 - 0,66 p + 0,66 p^2) + \varrho_0^2(0,166 - 0,166 p) \\ &- \zeta_0^2(0,5 + 0,166 p) - 0,0277 \varrho_0^3 + 0,5833 \varrho_0 \zeta_0^2 \\ &- \varphi_r^2(1,33 + 2,22 p) + 0,0926 \varphi_r^3 - 0,277 \varphi_r \varphi_z^2 \\ &+ 0,0463 \varrho_0^2 \varphi_r + 0,694 \zeta_0^2 \varphi_r - 0,833 \varrho_0 \zeta_0 \varphi_z - 0,222 \varrho_0 \varphi_r^2 \\ &- 1,33 \zeta_0 \varphi_r \varphi_z - 0,195 p \varrho_0 \varphi_r + 0,833 p \zeta_0 \varphi_z. \end{aligned} \quad (14a)$$

$$\begin{aligned}
\zeta^* = & -\zeta_0(1 + 2p - 0,66p^2) + (1 + 0,33p) \varrho_0 \zeta_0 + 0,25 \zeta_0^3 - 0,583 \varrho_0^2 \zeta_0 \\
& + \varphi_z(-1,33 \Theta_B p + 2,60 p^2) + 4p \varphi_r \varphi_z - 0,277 \varphi_r^2 \varphi_z - 0,277 \varphi_z^3 \\
& + 0,66 \zeta_0 \varphi_r^2 + 0,694 \varrho_0^2 \varphi_z - 1,66 \varrho_0 \zeta_0 \varphi_r - 0,1388 \zeta_0^2 \varphi_z \\
& + 1,66 p \zeta_0 \varphi_r - 2,78 p \varrho_0 \varphi_z.
\end{aligned} \quad (14b)$$

3. Bildverschiebung und Dispersion.

Die ersten drei Summanden in ϱ^* , die von Anfangsbedingungen frei sind und nur von der Impulsabweichung p abhängen, stellen die Bildverschiebung dar:

$$\varrho_B = 4p + 2,66p^2 - 0,44p^3 \quad (15)$$

Sie ist definiert als der Abstand des Bildes einer punktförmigen Quelle bei den Austrittswinkeln $\varphi = 0$ vom Normalkreis $a_0 = 1$ im System I.

Eng mit der Bildverschiebung hängt die Dispersion des Apparates $D = \partial \varrho_B / \partial p$ zusammen. Man erhält dafür den Ausdruck

$$D = 4 + 1,33 \varrho^* - 0,30 \varrho^{*2} \quad (16)$$

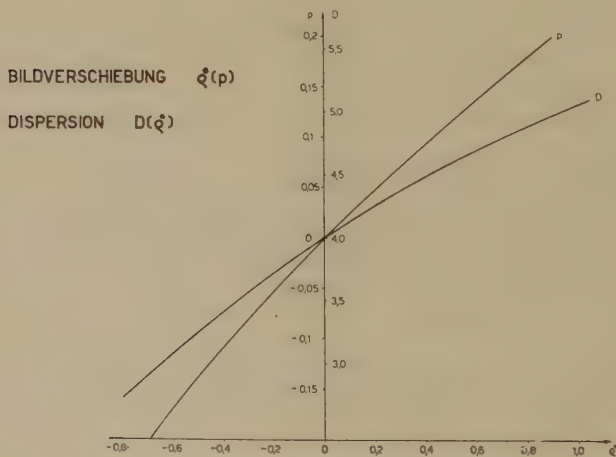


Fig. 8.

Bildverschiebung $\varrho^*(p)$ und Dispersion $D(\varrho^*)$.

Für $\varrho^* = 0$, d. h. für Elektronen mit dem Impuls $P = 1$, wird $D = 4$, während die Dispersion mit steigender Impulsabweichung p zunimmt. Dies ist in erster Linie die Folge des nach aussen abnehmenden Feldes.

4. Fokussierungsfläche.

Mit Hilfe der Bildverschiebung lässt sich nun die Form der Fokussierungsfläche angeben:

$$\varepsilon = 0,33 \Theta_B \varrho^* + (0,0116 - 0,277 \Theta_B) \varrho^{*2}$$

In der folgenden Figur sind die Filmflächen für verschiedene Blendenwinkel Θ_B dargestellt.

Für eine ebene Filmfläche muss zwischen ε_1 und ε_2 die Beziehung $\varepsilon_2 = -3,33 \varepsilon_1$ oder $\varepsilon_2 = -4,44 \Theta_B$ erfüllt sein. Diese Bedingung, zusammen mit Gleichung (13) lässt sich mit keinem positiven Blendenwinkel Θ_B befriedigen, d. h. es ist bei optimalen Abbildungsformeln nicht möglich, durch die Wahl eines bestimmten Θ_B eine

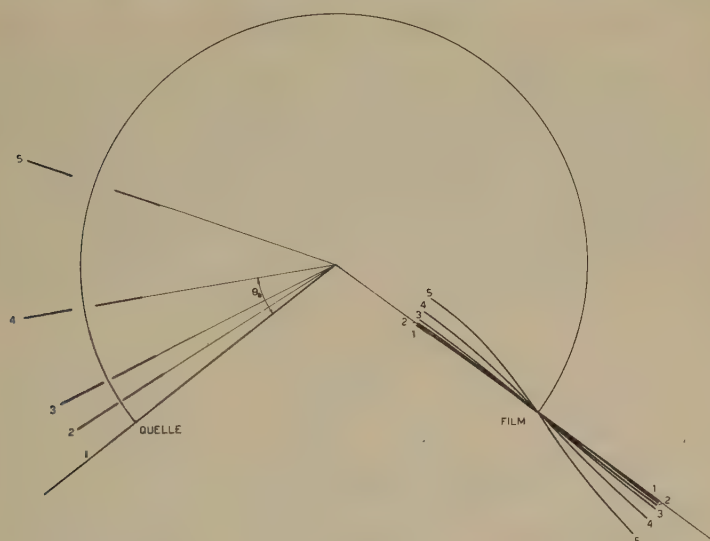


Fig. 9.

Filmfläche bei verschiedenen Austrittsblenden:

1. $\Theta = 0$; 2. $\Theta = 0,1$; 3. $\Theta = 0,2$; 4. $\Theta = 0,5$; 5. $\Theta = 1,0$.

ebene Filmfläche zu erreichen. Je kleiner aber Θ_B gewählt wird, desto geringer wird in a_0 die Krümmung der Fläche und ihre Neigung gegenüber der radialen Richtung.

5. Optimale Anfangsbedingungen.

Aus dem Linienprofil für Elektronen mit dem Impuls $P = 1$, das den günstigsten Zusammenhang $L(A)$ liefert, lassen sich wieder die

optimalen Quellen- und Blendengrössen berechnen. Man erhält dafür

$$\varrho_0 = 0,02 \text{ A}$$

$$\varphi_r = 0,173 \text{ A}^{0,5}$$

$$\varphi_z = 0,645 \text{ A}^{0,25} \text{ für } A \leq 0,15\%, \text{ wenn } \varphi_z = 0,4 \text{ max.}$$

Daraus ergibt sich der Raumwinkel zu

$$T = 3,5 \text{ A}^{0,75} \text{ für } A \leq 0,15\%$$

$$2,2 \text{ A}^{0,5} \text{ für } A \geq 0,15\%$$

Für die maximale Quellenhöhe ζ_0 ist jedoch ein anderes Kriterium anzuwenden: In der Abbildungsgleichung für ζ^* erscheint ein Glied φ_z^1 :

$$\varphi_z(1,33 \Theta_B p - 2,60 p^2)$$

Diese „defokussierende“ Wirkung hat aber auf die Messung mit Filmen keinen Einfluss, da nur der Raumwinkel in $\zeta^* = 0$ für die Filmschwärzung massgebend ist. Damit aber der Raumwinkel über den gesamten Messbereich konstant bleibt, muss die Quellenhöhe ζ_0 so gross angenommen werden, dass es von einem Punkt $|\zeta_0| \geq |\zeta_{0m}|$ aus immer Elektronen gibt, welche unter dem maximalen Austrittswinkel φ_{zm} die Bildfläche in $\zeta^* = 0$ erreichen. Diese Forderung für

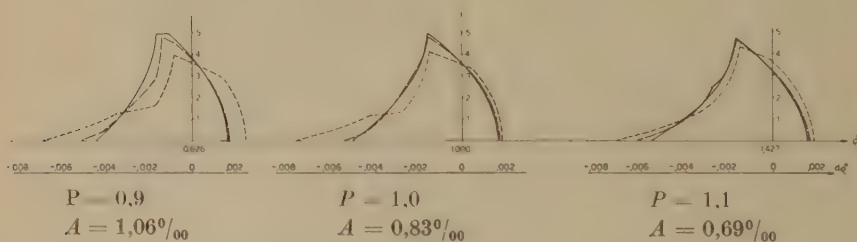


Fig. 10.

Linienprofile bei Impuls $P = 0.9; 1.0; 1.1$ für achsiale Austrittswinkel $\varphi_z = 0; 0.2; 0.4$. Berechnet für $2\varrho_0 = 0,0033$; $\varphi_R = 0,05$. Breite der Profile 30:1 vergrössert.

ζ_{0m} lässt sich aus der Bedingung $\zeta^*(\zeta_{0m}, \varphi_{zm}, p) = 0$ für $\varrho_0 = \varphi_r = 0$ berechnen. Man erhält dafür

$$\zeta_{0m} = | (1,33 \Theta_B p - 2,60 p^2) \varphi_z + 0,277 \varphi_z^3 |_{\max} \quad (17)$$

wobei für p die Grenzen des Messbereiches so einzusetzen sind, dass ζ_{0m} maximal wird.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die erforderlichen Quellenhöhen für einige Messbereiche von p , wobei angenommen wird, dass der maximale Wert des achsialen Austrittswinkels $\varphi_{zm} = 0,4$ und der Blendenwinkel $\Theta_B = 0,1$ beträgt:

$$\begin{array}{ll} p = -0,17 \dots + 0,22 & \zeta_{0m} = 0,02 \\ \quad -0,20 \dots + 0,25 & \quad 0,035 \\ \quad -0,25 \dots + 0,30 & \quad 0,05 \end{array}$$

Die Untersuchung der Linienprofile hat ergeben, dass die Änderung der Halbwertsbreite durch den Einfluss von φ_z bei $P = 0,9$ und $P = 1,1$ gegenüber dem Normalprofil $P = 1,0$ neben der Änderung der Dispersion durchaus vernachlässigbar ist (Fig. 10).

6. Zusammenfassung.

Die Rechnung hat gezeigt, dass ein solcher doppeltfokussierender Spektrograph mit Filmmessung durchaus realisierbar ist. Er weist einen sehr grossen Raumwinkel auf, der, im Gegensatz zum Halbkreispektrograph, über den gesamten Messbereich konstant bleibt und von der Apparategrösse a_0 unabhängig ist. Die Dispersion ist in a_0 doppelt so gross wie beim Halbkreistyp, jedoch nicht konstant. Damit wird der Messbereich bei gleichen Abmessungen entsprechend kleiner.

In der folgenden Tabelle werden einige Eigenschaften der beiden Apparate miteinander verglichen, wobei die Daten

$$a_0 = 15 \text{ cm} \quad \zeta_0 = 0,04$$

als gemeinsame Grössen vorausgesetzt werden.

IV. Konstruktion des Apparates.

Die theoretischen Untersuchungen in den vorangegangenen Kapiteln haben gezeigt, dass beim Typ $\beta = 3/8$

1. die höchste Lichtstärke erreicht wird und
2. Messungen mit Film möglich sind.

Für die Konstruktion werden folgende Daten angenommen:

Radius der Normalbahn	$a = 30 \text{ cm}$
maximaler achsialer Austrittswinkel	$\varphi_z = 0,4$
maximaler radialer Austrittswinkel	$\varphi_r = 0,28$
maximaler Raumwinkel	$T = 3,5\%$
entsprechendes Auflösungsvermögen	$A = 2,5\%$
Filmmessung: Impulsmessbereich	$dP = \pm 8 \dots 11\%$
Filmlänge	$Lf = 18 \dots 24 \text{ cm}$

Halbkreispektrograph und doppeltfokussierender Spektrograph.

	Halbkreispektrograph	doppeltfokussierender Spektrograph
Quellenbreite Quellenhöhe	$0,01 A$ $0,04$ Einschränkung ab $A = 0,05\%$	$0,02 A$ $0,04$ Einschränkung ab $A = 0,005\%$
Austrittswinkel φ_1 φ_2	$0,14 A^{0,5}$ $2 \xi_0/\pi$ Einschränkung ab $A = 0,05\%$	$0,173 A^{0,5}$ $0,4$ Einschränkung ab $A = 0,15\%$
Raumwinkel $T\%$	$0,056 A^{0,5}$ variiert über Messbereich	$2,2 A^{0,5}$ annähernd konstant
Dispersion D	2 annähernd konstant	4 variiert über Messbereich
Messbereich p_{\max}/p_{\min}	begrenzt durch variablen Raumwinkel gebräuchlicher Wert: bis 4	Versuchsausführung: 1,2 keine wesentliche Störungen nach Theorie bis ca. 2

1. Randeffekte.

Mit diesen Daten wird die Poldistanz sehr gross; beim Normalradius beträgt sie $2z(a) = 38$ cm. Dadurch machen sich Randeffekte stark bemerkbar. Um aber Messungen bei hohen Auflösungsvermögen ($< 0,1\%$) zu ermöglichen, muss in erster Linie versucht werden, diese störenden Einflüsse zu verringern. Mit welchen Mitteln dies möglich ist, zeigen einige Messungen unter vereinfachenden Annahmen am elektrolytischen Trog. Dazu wird zunächst das zweidimensionale Feld zwischen parallelen Polschuhen untersucht.

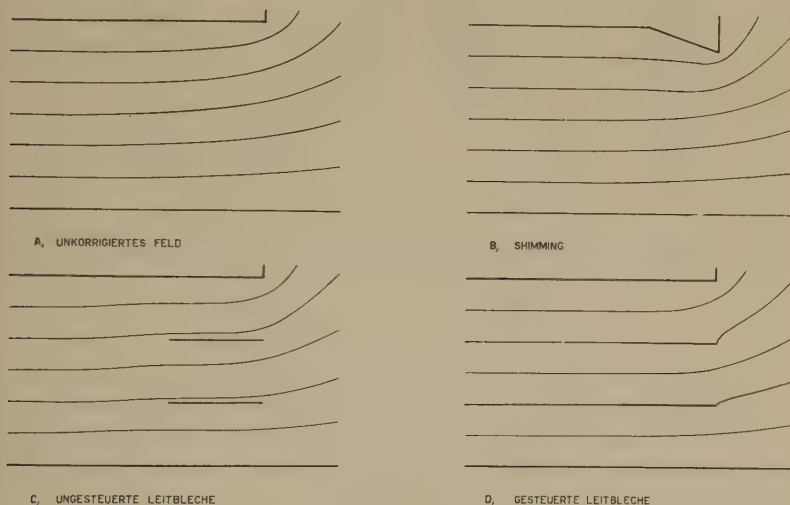


Fig. 11.

Randeffekte. Untersuchung im elektrolytischen Trog.

Fig. 11a zeigt den Verlauf der Potentiallinien bei unkorrigierten Polschuhen. Durch eine geeignete Form der Polschuhe kann erreicht werden, dass eine Stromlinie gestreckt wird (Fig. 11b). Die Einflüsse der Randeffekte werden hier etwas kleiner. Das Einsetzen von Leitblechen bewirkt ein Parallelrichten der Stromlinien in ihrer Umgebung (Fig. 11c). Eine wesentliche Verbesserung wird jedoch dann erreicht, wenn den Leitblechen ihr richtiges Potential aufgezungen wird. Die Eindringtiefe der Randeffekte wird dann etwas grösser als die Distanz der Leitbleche. Innerhalb der Leitbleche werden die Störungen durch Randeffekte kleiner als die Messgenauigkeit (Fig. 11d).

Diese Leitbleche lassen sich im Magnet durch Eisenbleche darstellen, wobei zwischen je zwei Leitblechen eine ihrer Potentialdifferenz entsprechende Erregerspule liegt. Werden Leitbleche zur

Vermeidung sowohl der innern wie der äussern Randeffekte eingesetzt, so erhält der Magnet des Spektrometers die in Fig. 12 dargestellte Form. Der ganze Magnet kann unterteilt gedacht werden in zwei ineinandergeschobene Teilmagnete. Dadurch wird die Erregerleistung erhöht; es wird die ca. vierfache Energie benötigt, wie bei der Erregung durch die Innenspulen allein. Dafür werden aber die Randeffekte unterdrückt.

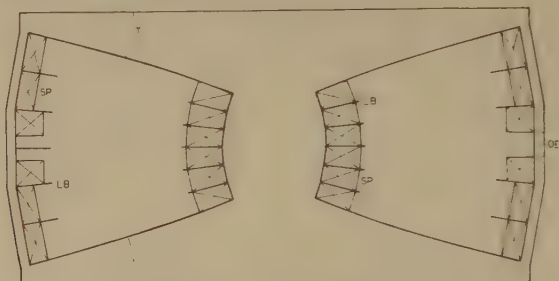


Fig. 12.

Magnetquerschnitt: *SP* Erregerspulen, *LB* Leitbleche, *OE* Öffnungen für Quelle.

2. Steuerung der Leitbleche.

Ein weiterer Vorteil dieser Anordnung liegt in der Steuerbarkeit des Feldverlaufes. Wird nämlich den Leitblechen durch eine Änderung der Ampèrewindungszahlen einzelner Spulen ein anderes magnetisches Potential aufgezwungen, so werden dadurch die Feldkoeffizienten α und β beeinflusst.

Die Steuerung der einzelnen Spulen erfolgt so, dass die gesamte Erregung innen und aussen gleich ist und konstant bleibt. Ferner

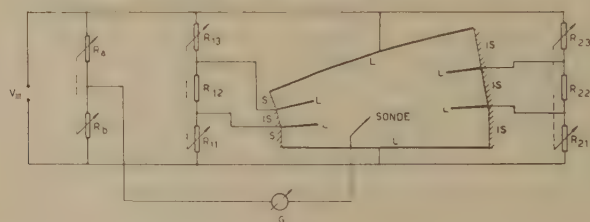


Fig. 13.

Steuerung der Leitbleche: Messeinrichtung zum Modellversuch im elektrolytischen Trog. V_0 Tongenerator; G Nullinstrument; L Leiter; IS Isolatoren.

betrage die konstante Erregung durch die Mittelspulen (Nr. 12 innen und Nr. 22 aussen) je ein Sechstel der Gesamterregung. Als Aussteuerungskoeffizienten werden dann die relativen Änderungen der

Erregung durch die Spulen Nr. 11, bzw. Nr. 21 gegenüber der konstanten Erregung durch die Spulen Nr. 12, bzw. Nr. 22 definiert:

$$\kappa_1 = \frac{E_{11} - E_{12}}{E_{12}} \quad \kappa_2 = \frac{E_{21} - E_{22}}{E_{22}}.$$

Die Abhängigkeit der Koeffizienten α und β von den Aussteuerungsgrößen κ_1 und κ_2 wird wieder im elektrolytischen Trog untersucht. Dazu werden im Maßstab 1:1 die Mittelebene, die Polflächen und die Leitbleche durch Leiter, der Eisenmantel und der Kern durch

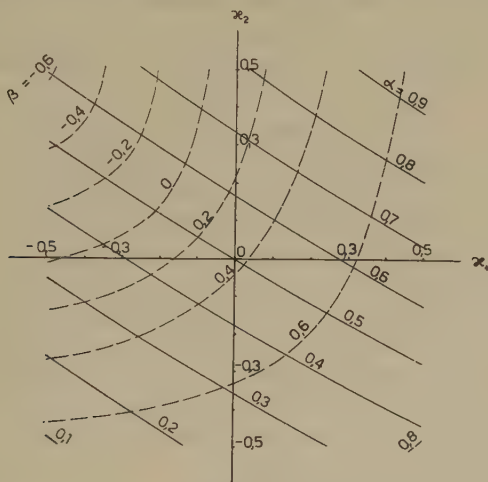


Fig. 14.

Steuerung der Leitbleche. Abhängigkeit der Feldkoeffizienten. α und β von den Aussteuerungskoeffizienten κ_1 und κ_2 . $\alpha, \beta = F(\kappa_1, \kappa_2)$ $H_z = 1 - \alpha \varrho + \beta \varrho^2 - \dots$

$$\kappa_1 = \frac{J_{11} - J_{12}}{J_{12}} \quad \kappa_2 = \frac{J_{21} - J_{22}}{J_{22}}.$$

Isolatoren dargestellt. Durch eine Neigung des Troges wird der dreidimensionale Feldverlauf berücksichtigt.

Für die einzelnen Widerstände, welche die Erregungen darstellen, gelten die gleichen, oben beschriebenen Bedingungen:

$$\begin{aligned} R_{11} + R_{12} + R_{13} &= R_0 & 3 R_{12} &= R_0 \\ R_{21} + R_{22} + R_{23} &= R_0 & 3 R_{22} &= R_0 \\ R_a + R_b &= R_0 & & \end{aligned}$$

R_{11} und R_{13} , bzw. R_{21} und R_{23} werden also so geändert, dass ihre Summe konstant bleibt.

Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt die Fig. 14. Es werden dabei die Koeffizienten α und β der Feldstärke in der Mittelebene als Funktion von κ_1 und κ_2 dargestellt. Näherungsweise lässt

sich diese Abhängigkeit in der Umgebung des Nullpunktes $\alpha = 1,2$ und $\beta = 3/8$ angeben durch die zwei Formeln

$$2 \Delta\alpha = \kappa_1 + \kappa_2 \qquad \Delta\beta = \kappa_1 - \kappa_2$$

Eine Änderung des dritten Koeffizienten γ ist möglich, indem die Gesamterregung innen und aussen schwach verschieden gemacht wird.

3. Hysteresis des Eisens.

Bei kleinen Feldstärken weichen die Koeffizienten α und β als Folge der Hysteresis des Eisens von ihren Sollwerten ab. Damit aber auch bei hohen Auflösungsvermögen der Raumwinkel den theoretisch bestimmten Wert erreichen kann, müssen die Potentiale der Leitbleche so gesteuert werden, dass α und β unabhängig von der Feldstärke ihre richtigen Werte beibehalten.

Wie stark diese Änderung sein wird, kann nicht mit dem elektrolitischen Trog vorausgesagt werden. Die Korrektur durch die Spulensteuerung ist jedoch so stark, dass eine Aussteuerung kleiner als etwa 0,1 sicher genügen wird.

Die Stabilisierung von α und β erfolgt gleichzeitig mit der Feldstabilisierung, indem die induzierten Spannungen an drei rotierenden Spulen im Magnetfeld (in den Radien $a - dr$, a , $a + dr$) miteinander und mit der Spannung an einer vierten Spule in einem konstanten Referenzfeld verglichen wird.

Damit ist die letzte Bedingung, die an ein Mehrzweckinstrument gestellt wurde, nämlich gleichbleibende Fokussierungseigenschaften auch bei kleinen Feldstärken, erfüllt.

Ein solcher doppeltfokussierender Spektrograph mit den anfangs dieses Kapitels zusammengestellten Daten befindet sich gegenwärtig im Bau. In einer späteren Arbeit wird über die Konstruktion und die Messeigenschaften berichtet werden.

Literatur.

- ¹⁾ F. B. SHULL, D. M. DENNISON, Phys. Rev. **71**, 681 (1947); Phys. Rev. **72**, 256 (1948).
- ²⁾ F. N. D. KURIE, J. S. OSABA, L. SLACK, Rev. Scient. Instr. **19**, 771 (1948).
- ³⁾ F. B. SHULL, Phys. Rev. **74**, 917 (1948).
- ⁴⁾ A. HEDGRAN, K. SIEGBAHN, N. SVARTHOLM, Proc. Phys. Soc. **63A**, 960 (1950).
- ⁵⁾ A. A. BARTLETT, K. T. BAINBRIDGE, Rev. Scient. Instr. **22**, 517 (1951).
- ⁶⁾ M. W. JOHNS, H. WATERMAN, D. MACASKILL, C. D. Cox, Canad. Journ. Phys. **31**, 225 (1953).
- ⁷⁾ P. H. STOKER, O. P. HOK, E. F. DE HAAN, G. J. SIZOO, Physica **20**, 337 (1954).
- ⁸⁾ G. E. OWEN, Rev. Scient. Instr. **20**, 916 (1949).
- ⁹⁾ K. SIEGBAHN, „Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy“ **1955**, S. 52.
- ¹⁰⁾ E. PERSICO, C. GEOFFRION, Rev. Scient. Instr. **21** 945 (1950).
- ¹¹⁾ N. F. VERSTER, Progress in Nuclear Physics II, S. 1.

Détermination des coefficients de diffusion de l'argent et de l'iode dans les trois modifications de l'iodure d'argent par la méthode des échanges isotopiques hétérogènes*)

par P. Jordan et M. Pochon.

(4. IX. 1956.)

Résumé. La cinétique des échanges isotopiques hétérogènes entre les trois modifications allotropiques de l'iodure d'argent et ses ions en solution aqueuse a été étudiée entre 20 et 200° C. Le solide était constitué par des particules calibrées, de diamètres moyens allant de 3 à 300 μ , ou par des tablettes comprimées.

Echange des ions Ag^+ . Les trois modifications allotropiques de l'iodure d'argent échangent quantitativement leurs ions Ag^+ avec ceux d'une solution dans laquelle elles sont immergées.

La mobilité des ions Ag^+ dans α -AgJ est si grande que la vitesse d'échange n'est pas limitée par la diffusion dans le solide.

Elle l'est par contre dans le cas de β et de γ -AgJ; les valeurs suivantes ont été déterminées:

$$\text{Pour } \beta\text{-AgJ: } D_{Ag^+} = 0,32 \exp. (-14200/RT)$$

$$\text{Pour } \gamma\text{-AgJ: } D_{Ag^+} = 5 \cdot 10^{-4} \exp. (-8500/RT).$$

Les coefficients de diffusion calculés à partir des vitesses d'échange ont été comparés avec ceux obtenus par mesure de l'autodiffusion et de la conductivité, pour des tablettes et cylindres comprimés. Les résultats des diverses méthodes concordent.

L'influence des traitements préalables subis par le solide a été mise en évidence et étudiée.

Echange des ions J' . Sur des particules rugueuses non recuites, l'échange, dû à la recristallisation, est limité aux couches superficielles. Une borne supérieure du coefficient de diffusion de J' dans AgJ hexagonal, à 20° C, a été déterminée et peut être exprimée par:

$$D_{J'} < 1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

La modification cubique chaude de AgJ échange quantitativement ses ions J' . Le coefficient de diffusion mesuré est:

$$D_{J'} = 4,8 \cdot 10^{-5} \exp. (-14500/RT).$$

*) Extrait de la thèse de M. POCHON, E.P.F., Zurich 1956.

On sait que les travaux de ZIMENS¹⁾, de PITTS²⁾ et de BERTHIER³⁾, entre autres, ont donné à la méthode des échanges isotopiques hétérogènes des bases théoriques qui font de celle-ci un intéressant moyen d'investigation de la structure des solides. Il est même possible, dans certaines conditions expérimentales favorables, de déterminer des coefficients de diffusion avec une précision satisfaisante : c'est ce qui a été tenté, dans le présent travail, avec l'iodure d'argent dont les modifications allotropiques font un sujet d'étude particulièrement attrayant.

Le comportement à l'échange de l'iodure d'argent a déjà fait l'objet d'observations expérimentales ; mais celles-ci furent, pour la plupart, effectuées sur des produits fraîchement formés, et eurent plutôt le caractère qualitatif qu'il convient d'attribuer aux études de vieillissement des précipités^{4) à 9)}. Nous nous sommes efforcés, pour notre part, d'opérer avec des variétés aussi bien définies que possible, dont nous allons rappeler les caractéristiques essentielles avant de passer à la description de nos expériences.

Tableau I.

Les modifications allotropiques de AgJ.

Modification	α -AgJ	β -AgJ	γ -AgJ
Désignation	cubique chaud	hexagonal	cubique froid
Domaine de stabilité	de 147 à 555° C	< 147° C	< 147° C
Type de réseau	—	wurtzite C_{6v}^4	blende T_d^2
a	5,034 Å°	4,59 Å°	6,49 Å°
c	—	7,53 Å°	—

Le tableau II et la fig. 1 rendent compte numériquement et graphiquement des résultats obtenus pour les différentes constantes de diffusion de l'argent et de l'iode.

L'iodure d'argent existe sous trois modifications allotropiques, dont les domaines de stabilité respectifs sont limités par un point de transition à la température de 146,6° C. Tandis qu' α -AgJ est seul stable au-dessus de cette température, β -AgJ et γ -AgJ peuvent coexister indéfiniment au-dessous de celle-ci. Les potentiels thermodynamiques de ces deux modifications sont si voisins que l'on ne

possède pas encore de données certaines sur leurs stabilités relatives. Nous n'avons nous-mêmes observé aucune transition d'une modification froide à l'autre au cours des réactions d'échange. On trouvera dans le tableau I les principaux renseignements concernant l'iodure d'argent.

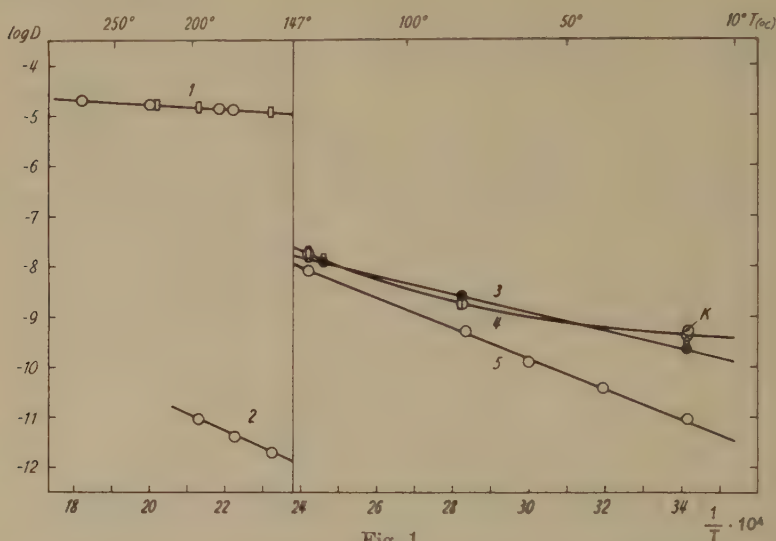


Fig. 1.

Log. des coefficients de diffusion de Ag^+ et J' dans AgJ en fonction de $1/T$.

- 1 Diffusion de Ag^+ dans $\alpha\text{-AgJ}$ (cylindres).
- 2 Diffusion de J' dans $\alpha\text{-AgJ}$ (particules arrondies, lissées et recuites).
- 3 Diffusion de Ag^+ dans $\gamma\text{-AgJ}$ (particules arrondies et lissées).
- 4 Diffusion de Ag^+ dans des tablettes et cylindres comprimés; K, point calculé à partir d'une mesure conductimétrique sur un cylindre comprimé.
- 5 Diffusion de Ag^+ dans $\beta\text{-AgJ}$ (particules arrondies, lissées et recuites).

Quelques traits caractéristiques des systèmes d'échange étudiés.

Rappelons qu'une réaction d'échange comprend trois processus (diffusion dans le liquide, réaction à la surface du solide, diffusion dans le solide) qui se déroulent simultanément, et que sa vitesse est gouvernée par le plus lent d'entre eux. Si l'un des deux premiers effets est déterminant, l'échange progresse comme une réaction du premier ordre, et l'on obtient des droites dont l'ordonnée à l'origine est égale à 0, en portant le log du quotient

$$\frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}$$

en fonction du temps porté en abscisse. A_t représente la radioactivité au temps t de la phase initialement marquée, A_0 et A_∞ les radioac-

vités de la même phase au début et à la fin de la réaction. La constante cinétique d'échange est proportionnelle, dans ces deux premiers cas, à la surface spécifique du solide, c'est-à-dire inversement proportionnelle au diamètre des grains qui constituent ce dernier; elle dépend en outre du coefficient de diffusion de l'élément échangeant dans la solution et de sa concentration dans celle-ci, ainsi que des conditions d'agitation du système.

Si la vitesse de l'échange est limitée par la diffusion dans le solide, elle dépend du coefficient de diffusion D de l'élément échangeant dans ce dernier, et est inversement proportionnelle au carré du diamètre des grains qui le constituent. Sans entrer dans le détail des calculs (cf. 1) permettant la détermination de D à partir des grandeurs A_0 , A_t et A_∞ mesurées, nous nous bornerons à souligner ce qui suit: il suffit, pour déterminer D , de connaître A_0 , A_∞ , et une seule valeur, A_t , de la radioactivité de l'une des phases, mesurée au temps t . Mais si l'on dispose d'une série de mesures A_1 , A_2 ... A_i faites à des temps différents, les valeurs D_1 , D_2 ... D_i calculées à partir de celles-ci doivent, pour autant que l'échange s'effectue selon la loi prévue par la théorie, être toutes égales et ne pas dépendre du degré de progression de l'échange. Cette constance de D n'est pratiquement vérifiée qu'au prix de certaines précautions expérimentales: lorsque des facteurs tels que la recristallisation du solide ou la diffusion intercrystalline contribuent à l'échange, il se manifeste une variation systématique des valeurs calculées pour D . La recristallisation est généralement reconnaissable en ce qu'elle entraîne un échange restreint, qui cesse dès que le solide se trouve en équilibre de cristallisation avec la solution.

Il est plus difficile de mettre en évidence le rôle de la diffusion intercrystalline. Son intervention n'a pas été envisagée dans les travaux relatifs à la théorie des échanges isotopiques hétérogènes. Par contre, comme il a été publié quelques considérations théoriques sur ce phénomène de transport, en relation avec l'étude expérimentale de la diffusion dans des cylindres¹⁰), nous avons également appliqué cette technique, de façon à pouvoir comparer ses résultats avec ceux qui nous furent livrés par les réactions d'échange. Mentionnons brièvement l'une des différences essentielles permettant de distinguer entre la diffusion intercrystalline et la diffusion réticulaire: lorsque cette dernière domine, la concentration momentanée c de l'espèce diffusante dans un plan perpendiculaire à l'axe d'un cylindre est donnée, en fonction de la distance x de ce plan à celui dans lequel se trouvait initialement l'espèce en question, par une expression de la forme

$$c = A_1 \cdot e^{-B_1 \cdot x^2}$$

où la constante B_1 est égale à $\frac{1}{4} Dt$. La pente de la droite $\log c$ en fonction de x^2 , pour un temps donné, permet de calculer D .

FISCHER¹⁰⁾ a d'autre part montré sur la base d'un modèle simplifié que, dans le cas de la diffusion intercrystalline la distribution spatiale de la substance diffusante obéit à la loi suivante :

$$c = A_2 \cdot e^{-B_2 \cdot x}$$

On obtient cette fois-ci une droite en représentant $\log c$ en fonction de x .

Mesures de la cinétique d'échange de Ag^+ entre AgJ solide et AgNO_3 en solution.

Etant donné la structure de AgI , on pouvait prévoir un échange de l'argent, sinon exclusif, du moins considérablement plus élevé que celui de l'iode, le processus devant être le plus rapide dans le cas de la modification cubique chaude. C'est ce que nous avons observé d'une manière générale, avec des particularités de comportement dont la description suit.

I. Modification hexagonale.

1. Solide sous forme de paillettes cristallines.

Trois fractions de paillettes préparées par recristallisation, d'épaisseurs moyennes différentes, ont été soumises à l'échange à la température de 20°C . Les nombreuses valeurs calculées pour le coefficient de diffusion D à partir des radioactivités A_t mesurées pour un même produit à des temps différents, ne sont pas égales : les écarts ne sont pas répartis statistiquement autour d'une moyenne : au fur et à mesure que s'accomplit la réaction d'échange, on obtient pour D des valeurs de plus en plus petites. Cet effet est reproductible ; il n'est pas supprimé, par exemple, si le solide a déjà été en contact avec une solution d'ions Ag^+ non marqués avant l'addition du traceur.

Les paillettes cristallines, dont le diamètre est environ 10 fois plus grand que l'épaisseur, ne se laissent pas trier, par tamisage, en fonction de celle-ci, qui est justement déterminante pour le calcul de D . Comme, pour obtenir des résultats quantitatifs précis, il faut disposer de fractions de particules bien définies, dont les dimensions ne s'écartent pas trop de la valeur moyenne, nous avons préparé des grains de forme aussi voisine de la sphère que possible.

2. Solide sous forme de particules arrondies.

Ces particules, d'un diamètre de 100 à 300 μ , ont été préparées à partir d'un produit fondu, puis concassé et meulé dans un cyclone à paroi tapissée de papier d'émeri¹²); très rugueuses après le meu-



Photo 1.

Grains obtenus simplement par broyage.



Photo 2.

Grains meulés.

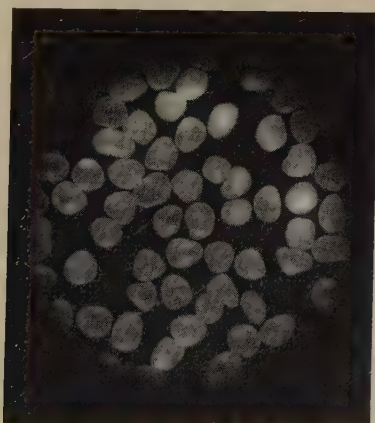


Photo 3.

Grains lissés, diamètre moyen $\bar{D} = 260 \mu$.

lage, elles devinrent lisses et brillantes à la suite d'une agitation prolongée dans des solutions de nitrate d'argent ou d'iodure de potassium, à des températures allant de 80 à 140° C (photo 1, 2, 3).

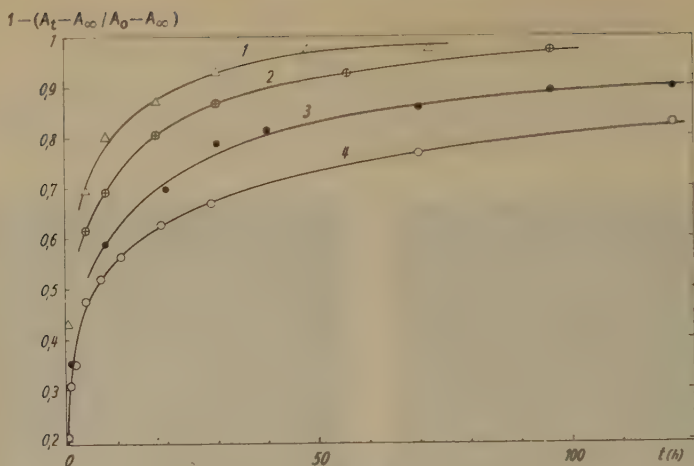


Fig. 2.

Cinétique d'échange Ag^+/Ag^- , à 20°C (β -AgJ, grains arrondis rugueux).

1 Diamètre moyen $\bar{D} = 98\ \mu$

3 Diamètre moyen $\bar{D} = 212\ \mu$

2 Diamètre moyen $\bar{D} = 130\ \mu$

4 Diamètre moyen $\bar{D} = 280\ \mu$

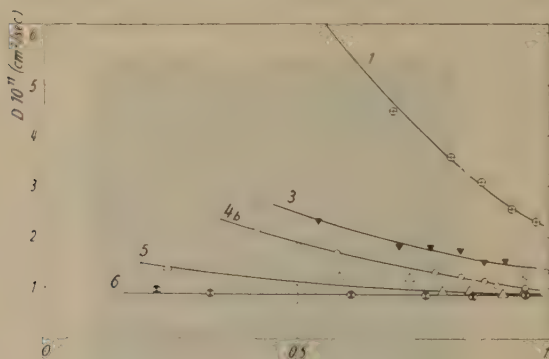


Fig. 3.

Coefficients de diffusion de Ag^+ dans β -AgJ, en fonction du degré de réaction d'échange, $\alpha = (A_0 - A_t)/(A_0 - A_\infty)$, pour des particules arrondies ayant subi divers traitements.

1 Grains rugueux, $\bar{D} = 126,5\ \mu$.

3 Grains lissés 12 jours dans AgNO_3 à 80°C , $\bar{D} = 139\ \mu$.

4b Grains lissés 13 jours dans KJ à 140°C , $\bar{D} = 140\ \mu$.

5 Grains lissés 30 jours dans KJ à 140°C , $\bar{D} = 148\ \mu$.

6 Grains lissés, puis recuits à 350°C , $\bar{D} = 148\ \mu$.

I = dispersion de \bar{D} correspondant à une dispersion d' α de $\pm 1,5\%$.

La vitesse d'échange de particules rugueuses soigneusement fractionnées par tamisage est déterminée par la diffusion dans le solide: elle est indépendante de la concentration de la solution et proportionnelle au carré des diamètres moyens (fig. 2); cependant, ici aussi, les valeurs de D varient systématiquement en fonction du temps d'échange (fig. 3, courbe 1); cet effet dépend fortement des traitements préalables subis par le solide (fig. 3, courbes 1 à 6). La courbe 6 de la fig. 3 montre que, pour des particules lissées et recuites, l'échange s'effectue selon la loi prévue par la théorie.

Sur de telles particules, d'un diamètre moyen $\bar{D} = 277 \mu$, la cinétique d'échange a été mesurée à 20, 40, 60, 80 et 140° C (fig. 1, droite 5). Il s'en suit, pour l'énergie d'activation du processus de diffusion de Ag^+ dans AgJ hexagonal, une valeur de:

$$E = 14200 \pm 200 \text{ cal/mole}$$

d'où

$$D = 0,32 \exp (-14200/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

3. Solide sous forme de tablettes comprimées.

Les tablettes ont été fabriquées en comprimant une fine poudre de AgJ dans des formes cylindriques d'un diamètre de 4,8 ou 8 mm. Le diamètre moyen des particules constituant la poudre était inférieur à 3μ . La pression appliquée était de 7500 kg/cm^2 ; deux séries de tablettes comprimées à 5000 et à 10000 kg/cm^2 ont échangé avec la même vitesse. Jusqu'à 0,2 mm d'épaisseur, les tablettes étaient transparentes à tel point qu'on pouvait lire un texte fin à travers celles-ci.

La période de la réaction d'échange ne dépend pas de la concentration des ions Ag^+ dans la solution; elle est proportionnelle au carré des épaisseurs des tablettes. Dans ce cas aussi, la cinétique est gouvernée par le processus de diffusion dans le solide. La représentation graphique de $\log D$ en fonction de $1/T$ donne une courbe (cercles de la courbe 2, fig. 1): les valeurs absolues des coefficients de diffusion mesurés sur ces tablettes sont nettement plus élevées que pour les particules décrites précédemment. La perturbation réticulaire du solide a une influence d'autant plus prononcée sur la mobilité des ions Ag^+ que la température est plus basse.

Fait intéressant, sur des tablettes recuites à 400° C, on a mesuré à 20° C un coefficient de diffusion égal à $3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$, c'est-à-dire 15 fois plus faible.

Nous pensons que le comportement particulier de l'iodeure d'argent, tel qu'il est mis en évidence par l'allure caractéristique des

courbes de la fig. 3, constitue un indice important du degré de perturbation élevé du réseau de cette substance, avec une distribution continue de l'énergie d'activation de diffusion à partir d'une limite supérieure correspondant à un réseau non perturbé.

4. Autodiffusion de Ag dans des cylindres de AgJ.

Pour les raisons expliquées plus haut, nous avons aussi étudié l'autodiffusion de Ag dans des cylindres de AgJ comprimé.

Deux cylindres (diamètre 4,8 mm, longueur 12 mm, épaisseur de la couche marquée 0,10 mm) ont été chauffés pendant 142 h et

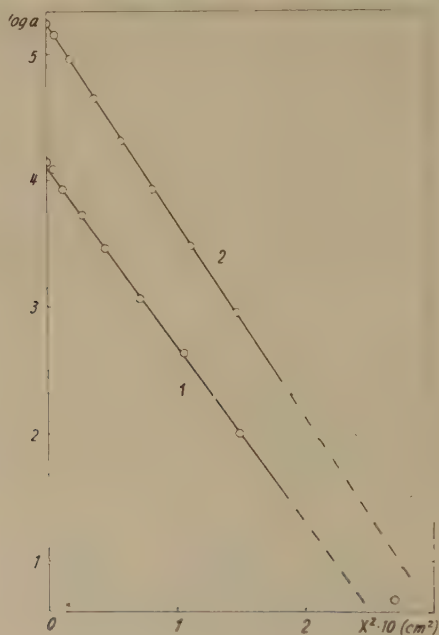


Fig. 4.

Autodiffusion de Ag dans des cylindres de AgJ comprimé. Log de l'activité spécifique en fonction du carré de la distance à l'extrémité marquée.

1 143 h à 134,5° C.

2 136,5 h à 134,5° C.

136,5 h à 134,5° C, puis découpés en tranches d'environ 0,5 mm d'épaisseur, dont l'activité a été mesurée. La fig. 4 montre que la migration de l'argent radioactif obéit aux lois de la diffusion réticulaire; on calcule pour D :

$$1,52 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (1)$$

$$1,43 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (2)$$

Pour expliquer ce résultat, on doit admettre que la mobilité des ions Ag^+ est du même ordre de grandeur dans les zones perturbées que dans le reste du réseau de AgJ ; ou que l'ensemble du réseau est complètement perturbé, probablement par suite de la compression.

Les résultats des mesures de D effectuées à 20, 80 et 140° C au moyen de la technique des cylindres concordent exactement avec ceux obtenus par la méthode des échanges hétérogènes sur les tablettes comprimées (fig. 1, courbe 4, rectangles; la longueur des rectangles représente les écarts maxima observés pour chaque point sur les huit couches de deux cylindres).

Par ailleurs, nous avons mesuré, à 20° C, sur un cylindre comprimé, une conductivité:

$$K = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

ce qui donne pour le coefficient de diffusion:

$$D = 5,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Cette valeur, point K de la fig. 1, correspond d'une façon satisfaisante aux valeurs trouvées par les méthodes d'échange sur les tablettes et d'autodiffusion dans les cylindres.

II. Modification cubique froide.

Solide sous forme de particules arrondies.

Les grains de cette modification ont été obtenus à partir d'un produit fondu, par concassage prolongé dans un moulin à billes, suivi d'un lissage. L'étude de la diffraction des rayons X révéla qu'ils étaient cubiques polycristallins.

La diffusion de Ag^+ , mesurée par la méthode des échanges sur des particules de diamètre moyen $\bar{D} = 127 \mu$, s'est avérée plus rapide que dans des particules de la modification hexagonale; l'énergie d'activation est moindre (fig. 1, droite 3):

$$E = 8500 \pm 200 \text{ cal/mole.}$$

III. Modification cubique chaude.

1. Autodiffusion de Ag^+ dans des cylindres.

Les résultats des mesures effectuées à 157, 197 et 222° C sur des cylindres de la modification cubique chaude sont représentés par les rectangles de la droite 1, fig. 1. Les cercles sur la même droite ont trait aux coefficients de diffusion calculés par TUBANDT¹¹⁾ à

partir de mesures conductimétriques effectuées sur un solide préalablement fondu. L'accord des résultats obtenus par les deux techniques est excellent. L'énergie d'activation publiée par TUBANDT est:

$$E = 2230 \text{ cal/mole.}$$

2. Vitesse d'échange des ions Ag^+ dans le cas où le solide est constitué par des particules arrondies.

Une mesure de la cinétique d'échange à 157°C , c'est-à-dire au-dessus du point de transformation hexagonal/cubique chaud, sur des particules lissées et recuites, donne une droite passant par l'origine pour la représentation graphique de $\log (A_t - A_\infty) / (A_0 - A_\infty)$

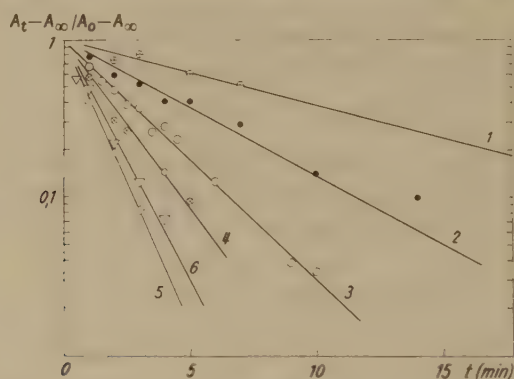


Fig. 5.

Cinétique d'échange $\alpha\text{-AgJ}/\text{Ag}^+$ à 157°C . Particules arrondies, lissées et recuites.

Concentration de Ag^+ dans la solution:

1	$2,77 \cdot 10^{-6} \text{ M/cm}^3$ ($\bar{D} = 272 \mu$)	4	$16,65 \cdot 10^{-6} \text{ M/cm}^3$ ($\bar{D} = 272 \mu$)
2	$4,16 \cdot 10^{-6} \text{ M/cm}^3$ ($\bar{D} = 272 \mu$)	5	$33,3 \cdot 10^{-6} \text{ M/cm}^3$ ($\bar{D} = 272 \mu$)
3	$8,32 \cdot 10^{-6} \text{ M/cm}^3$ ($\bar{D} = 272 \mu$)	6	$8,32 \cdot 10^{-6} \text{ M/cm}^3$ ($\bar{D} = 132 \mu$).

en fonction de t (fig. 5, droite 3). Ce résultat signifie que ce n'est pas la diffusion dans le solide qui détermine la vitesse de réaction. Il est explicable par le fait que, selon TUBANDT¹¹), les ions Ag^+ sont environ 4000 fois plus mobiles dans la modification chaude de AgJ que dans la modification froide; ils se déplacent aussi rapidement dans $\alpha\text{-AgJ}$ que dans une solution aqueuse.

Pour obtenir une confirmation de ce que la diffusion dans le solide n'est pas le processus déterminant la vitesse de réaction, nous avons fait varier la concentration des ions Ag^+ dans la solution, et la dimension des particules. Nous avons observé que la vitesse de la réaction dépendait effectivement de la concentration (fig. 5,

droites 1 à 5), et que la période était directement proportionnelle au diamètre moyen des particules (fig. 5, droites 3 et 6).

Il se peut que la vitesse de la réaction soit déterminée soit par la diffusion des ions Ag^+ dans la pellicule de liquide qui adhère au solide (couche de Nernst), soit par la réaction d'échange proprement dite à la surface du solide. Pour trancher entre ces deux possibilités, il faudrait connaître ou mesurer l'épaisseur de la couche de Nernst dans les conditions de l'expérience d'échange; en effet, dans l'un et l'autre cas, un changement de la concentration de la solution influence la vitesse de la réaction dans le même sens et ne permet pas de faire la distinction entre les deux processus.

De mesures effectuées à 157, 197 et 222° C, il résulte une énergie d'activation:

$$E = 4700 \pm 2000 \text{ cal/mole.}$$

L'imprécision provient des temps de réaction très courts et de la difficulté de refroidir et d'ouvrir rapidement des tubes de verre contenant une solution aqueuse sous pression.

Mesures de la cinétique d'échange de J' entre AgJ solide et KJ en solution.

Les structures des trois modifications de l'iodure d'argent sont constituées par des assemblages fixes d'ions J' dont la mobilité, à en juger par les mesures conductimétriques, est très faible, tandis que les ions Ag^+ , plus petits, se déplacent facilement dans les interstices du réseau. Nous avons tiré parti du manque de mobilité des ions J' pour déterminer, par une mesure de la cinétique d'échange de l'iodure d'argent avec une solution d'iodure de potassium marquée, la contribution à l'échange de la recristallisation ou du réarrangement des zones perturbées.

1. Modification hexagonale.

Nous nous sommes tout d'abord assurés que, dans de l'iodure d'argent dont les imperfections susceptibles d'augmenter la mobilité des ions ont été éliminées, la diffusion de J' est si lente qu'elle n'intervient pas dans la mesure de l'échange.

Effectivement, sur des particules de modification hexagonale, lissées et recuites, d'un diamètre moyen de 132 μ , nous n'avons observé aucun échange à 20° C après 140 h. Cette expérience permet d'assigner au coefficient de diffusion de J' dans AgJ hexagonal une borne supérieure:

$$D < 1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Avec des grains non recuits, l'échange ne dépasse pas une certaine limite dont la valeur dépend du traitement préalable subi par le solide, de l'état de sa surface, et de la température :

A 20° C, sur des grains rugueux, l'échange affecte 1,5 % du solide soit environ un millier de couches atomiques.

A 140° C, pas moins de 12 % du solide sont susceptibles d'échanger (fig. 6, courbe 2).

Sur des grains lissés dans une solution d'iode de potassium à 140° C, l'échange est nul à 20° C ; à 80° et à 140° C, il n'affecte que le 1,8 % du solide (fig. 6, courbe 4).

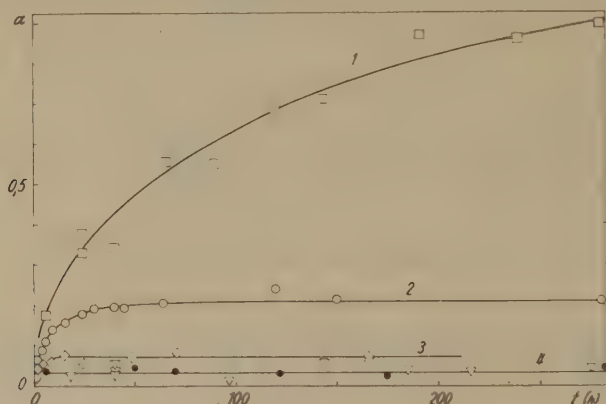


Fig. 6.

Cinétique d'échange de J' entre des grains arrondis de AgJ et une solution marquée de KJ .

- 1 γ - AgJ , $\bar{D} = 127 \mu$, $T = 140^\circ C$.
- 2 β - AgJ , grains rugueux, $\bar{D} = 126 \mu$, $T = 140^\circ C$.
- 3 β - AgJ , grains rugueux, $\bar{D} = 126 \mu$, $T = 81^\circ C$.
- 4 β - AgJ , grains lissés, $\bar{D} = 132 \mu$, cercles : $T = 80^\circ C$; triangles : $T = 140^\circ C$.

Ces résultats montrent que l'échange par recristallisation est très restreint, et n'est pratiquement pas responsable de l'allure caractéristique des courbes de la fig. 3.

II. Modification cubique froide.

La modification cubique froide échange très lentement ses ions J' à 140° C (fig. 8, courbe 1). Malheureusement, pour une raison qui nous échappe, la dispersion des valeurs obtenues pour α atteint $\pm 5\%$. Il semble que l'échange soit dû à la recristallisation. Cependant, la diffraction des rayons X ne révèle aucun changement de modification cristalline.

Si l'on admet que la diffusion dans le solide détermine la vitesse de réaction, on calcule pour le coefficient de diffusion de J' dans AgJ cubique froid, à 140° C:

$$D \approx 2,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

III. Modification cubique chaude.

La modification cubique chaude échange ses ions J' ; les particules utilisées pour ces mesures, effectuées à 157, 177 et 197° C étaient hexagonales à la température du laboratoire, lissées et recuites. Le coefficient de diffusion calculable à partir des valeurs mesurées est donné par l'expression:

$$D = 4,8 \cdot 10^{-5} \exp (-14500/RT) \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Il n'avait pas été possible jusqu'ici de mettre en évidence par une autre méthode, — notamment par des mesures conductimétriques — cette mobilité des ions J' dans α -AgJ, mobilité qui est à 150° C environ 10^7 fois moindre que celle des ions Ag^+ .

Technique expérimentale.

Le volume de solution utilisée pour chaque essai était en général de 5 cm³. La concentration des ions Ag^+ ou J' , qui varia, selon les séries d'essais, de 3 à 32 mM/L, fut déterminée par gravimétrie de AgJ. Le solide fut pesé à 1/1000 près. Les quantités d'ions échangeants en présence dans les deux phases étaient égales.

Les modifications froides de AgJ ont été déterminées soit par observation microscopique en lumière polarisée, soit par l'examen des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus par la méthode de Debye-Scherrer. Les dimensions des particules solides ont été déterminées par des mesures statistiques à l'aide d'un microscope à oculaire micrométrique.

Les essais à la température ambiante ont été faits dans des fioles coniques à bouchon rodé. L'étanchéité absolue a été obtenue par graphitage des surfaces rodées. Les fioles étaient fixées à un dispositif d'agitation tournant dans une cuve-thermostat remplie d'eau, dont la température était contrôlée à $\pm 0,1^\circ \text{C}$ près.

Les essais à des températures au-dessus de 30° C ont été faits dans des tubes de verre Pyrex scellés au vide, et agités dans une étuve thermostatée.

Les radioindicateurs utilisés étaient Ag^{110} et J^{131} . Pour la mesure de leur activité, les solutions étaient pipettées dans des cuvettes

de verre cylindriques, d'une contenance de 20 cm³, pouvant s'enfiler sur un tube de Geiger-Müller à rayons γ disposé verticalement. Il a été tenu compte des corrections habituelles pour l'effet de fond, les pertes dues à l'inertie du compteur, et la décroissance de la radioactivité. L'erreur statistique probable des mesures était inférieure à 0,5%.

Nous remercions vivement Monsieur le Prof. SCHERRER dont l'appui bienveillant nous a permis de réaliser ce travail.

Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich.

Bibliographie.

- ¹⁾ K. E. ZIMENS, Arkiv for Kemi, Mineralogi och Geologi **20A**, n° 18 (1945); **21A**, n° 16 et 17 (1946); **23A**, n° 16 (1946).
- ²⁾ E. PITTS, J. Chem. Phys. **22**, 56 (1954).
- ³⁾ G. BERTHIER, J. Chim. phys. **49**, 527 (1952).
- ⁴⁾ A. LANGER, J. Chem. Phys. **10**, 321 (1942) et **11**, 11 (1943).
- ⁵⁾ G. K. SCHWEITZER, J. W. NEHLS, J. Phys. Coll. Chem. **55**, 215 (1951).
- ⁶⁾ R. AUSSÉDAT, G. KAYAS et P. SÜE, Bull. Soc. chim. France, 848 (1950).
- ⁷⁾ J. M. KOLTHOFF, A. S. O'BRIEN, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3409 (1939); J. Chem. Phys. **7**, 401 (1939); J. M. KOLTHOFF, H. C. YUTZY, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1634 (1937).
- ⁸⁾ A. POLESSITSKY, Compt. rend. acad. sci. URSS. **24**, 668 (1939), **28**, 441 (1940) et **45**, 238 (1944).
- ⁹⁾ A. N. MURIN, Doklady Akad. Na uk SSSR. **74**, 65 (1950).
- ¹⁰⁾ J. C. FISHER, J. Appl. Phys. **22**, 74 (1951).
- ¹¹⁾ C. TUBANDT, E. LORENTZ, Z. phys. Chem. **87**, 513 (1914); C. TUBANDT, H. REINHOLD, W. JOST, Z. anorg. Chem. **177**, 253 (1928).
- ¹²⁾ P. JORDAN, Comptes rendus du 3^e symposium sur la réactivité des solides. Madrid 1956, Thèse d'habilitation, EPF, Zurich 1956.

The Volume Change at the Superconducting Transition

by J. L. Olsen and H. Rohrer

Institut für Kalorische Apparate und Kältetechnik,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

(15. X. 1956.)

Abstract. The changes in length of polycrystalline rods of Tin, Lead, Indium, Thallium and Tantalum on destruction of superconductivity by a magnetic field have been measured. The change in critical magnetic field H_c with pressure p derived from these observations may be described within the limits of experimental error by $\partial H_c / \partial p = a + b (T/T_c)^2$ with the following values for a and b in units of 10^{-9} Oersted $\text{dyn}^{-1}\text{cm}^2$.

Pb: $a = -6.3$, $b = -4.8$; In: $a = -3.4$, $b = -2.4$;

Ta: $a = +7$, $b = -11$.

In the case of Thallium $a \sim 0$, and b is highly anisotropic with a value for polycrystalline material consistent with Hattons value of $+1.6$.

For Tin we find $a/(a+b) = 0.58$.

1. Introduction.

Early attempts to measure a volume change on destruction of superconductivity were unsuccessful¹⁾, but such a change amounting to only 1 part in 10^7 was observed experimentally in 1949 by LASAREW and SUDOVSTOV²⁾ in tin. Since then no further measurements on the volume change in superconductors have been reported.

Such measurements are, however, useful because a simple thermodynamic relationship³⁾ allows $\partial H_c / \partial p$ (where H_c is the critical magnetic field, and p is the pressure) to be calculated from ΔV , the volume change. Reliable information on the temperature dependence of $\partial H_c / \partial p$ is of considerable interest since one may calculate from it the pressure dependence both of γ , the normal electronic specific heat, and of H_0 the critical magnetic field at the absolute zero which is closely connected with the "condensation energy" of the superconducting phase. Owing to the width of the transition in many superconductors direct measurements of $\partial H_c / \partial p$ are often unreliable and in some cases impossible to make. Data obtained from

the volume change can then help to fill in gaps and to confirm doubtful values.

Observations of the order of magnitude of the effect of pressure on the transition were first made by SIZOO and OXNES⁴⁾ and by SIZOO, DE HAAS and OXNES⁵⁾ in 1925, but no reliable quantitative data existed until the experiments of LASAREW and coworkers in 1944. By using an ice bomb technique⁶⁾ pressures of about 1750 atmospheres could be applied to the metals under observation. The temperature dependence of $\partial H_c / \partial p$ was determined for indium and tin⁷⁾, and the change in T_c was observed for thallium⁸⁾, while data of a qualitative nature was collected for lead, mercury and tantalum⁹⁾, and for a number of bismuth alloys. More recently work at high pressures has been carried out by CHESTER and JONES¹⁰⁾, BOWEN and JONES¹¹⁾, MUENCH¹²⁾, and HATTON¹³⁾ on thallium, tin and aluminium, while FISKE¹⁴⁾¹⁵⁾ has also made measurements at moderate hydrostatic pressures up to 100 atmospheres on tin, indium and thallium. GRENIER, SPÖNDLIN and SQUIRE¹⁶⁾, and GRENIER¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾ have investigated the effect of pure tension on single crystals of tin and mercury and found a considerable anisotropy. GRENIER²⁰⁾* has also given a detailed account of the thermodynamic relationships involved in these measurements.

In spite of all this work unresolved discrepancies in the results of different investigators remain even for the most extensively investigated of these metals. We have therefore thought it of value to supplement existing direct measurements of $\partial H_c / \partial p$ with observations on changes in length at the superconducting transition. We have already reported briefly on measurements on lead²¹⁾, indium and thallium²²⁾. In the present paper more accurate work on these metals and on tantalum is described. We have also made measurements on tin which are more accurate than those obtained in the pioneer work of LASAREW and SUDOVSTOV²⁾.

2. Theoretical.

The critical magnetic field, H_c , of a superconductor at a temperature, T , below the transition temperature, T_c , may be expressed by

$$H_c = H_0 f(t) \quad (1)$$

where H_0 is the critical field at $T = 0$, and $t = T/T_c$. We define $f(t)$ so that $f(0) = 1$, and obviously then $f(1) = 0$. It is well known that

*) We are very grateful to Dr. GRENIER for sending us a copy of his thesis prior to its publication.

to an accuracy of approximately 2 per cent $f(t)$ is identical for all superconductors, and may be expressed by $f(t) = 1 - t^2$. T_c and H_0 are related to the normal state electronic specific heat per mole, γT , by the relation²³).

$$\frac{\gamma}{V} = \frac{H_0^2}{4\pi T_c^2} \{f(t) f''(t)\}_{t=0} \quad (2)$$

where V is the molar volume and $f''(t)$ is the second derivative of $f(t)$ with respect to t . H_c can thus be considered either a function of H_0 , T and T_c , or of H_0 , T and γ/V . For convenience in what follows we shall denote γ/V by γ^* .

We now consider the effect on H_c of changing some parameter x . This may for example be the pressure, volume or isotopic weight, and the change will affect H_0 , T_c and γ^* . Differentiating (1) we find

$$\left(\frac{\partial H_c}{\partial x}\right)_T = \frac{\partial H_0}{\partial x} \{f(t) - t f'(t)\} + \frac{1}{2} H_0 t f'(t) \left\{ \frac{1}{\gamma^*} \frac{\partial \gamma^*}{\partial x} + \frac{1}{f''(0)} \frac{\partial}{\partial x} f''(0) \right\}. \quad (3)$$

As remarked above $f(t)$ may be described with considerable accuracy by $f(t) = 1 - t^2$. This would yield $f''(0) = -2$, and in fact all observed values of $f''(0)$ lie between -1.6 and -2.3 . On the other hand observed values of γ^* in superconductors vary by a factor 10, and observed values for H_0 by a factor 100. For this reason we believe it to be justifiable to neglect changes in $f''(0)$, i. e. to neglect the term $1/f''(0) \partial/\partial x f''(0)$ in equation (3), and we shall do so in the following. It is, however, well to remember that our conclusions about $\partial\gamma^*/\partial x$ may need modification if this assumption is wrong.

Thermal conductivity work below 1°K ²⁴), and specific heat data^{25) 26) 27}) has shown the need for an exponential form of $f(t)$ for small t , and the thermodynamic functions for this case have been discussed by various authors^{28) 29}). It does not, however, seem that this in any way invalidates our approximate calculations in the present section where we shall continue to use $f(t) = 1 - t^2$ for its much greater simplicity.

In the case of the isotope effect it has been established with fair accuracy³⁰) that γ^* is independent of atomic weight. This combined with the constancy of $f''(0)$ leads to

$$\left(\frac{\partial H_c}{\partial x}\right)_T = \frac{\partial H_0}{\partial x} \{f(t) - t f'(t)\} \quad (4)$$

the so-called "similarity principle" which gives similar critical field curves for all specimens. In the early discussion of work on the dependence of the critical field on pressure, p , it was generally assumed that the similarity principle should also hold for critical

field curves displaced by the effect of pressure, and results were therefore discussed in terms of deviations from the similarity principle. In fact there seems no special reason why (4) should hold, but it does appear that all data so far on the temperature dependence of $(\partial H_c / \partial p)_T$ can be described within experimental error by (3) with a suitable choice of $\partial H_0 / \partial p$ and $1/\gamma^* \partial \gamma^* / \partial p$. Values thus determined are shown in Table III.

From a knowledge of $(\partial H_c / \partial p)_T$ the change in volume on applying a magnetic field may be deduced. Let V_s be the volume of the specimen in the superconducting state in the absence of a field, and let $V_{s,H}$ be that in a field H less than H_c then ³⁾

$$V_s - V_{s,H} = \frac{H^2}{8\pi} \left(\frac{\partial V_s}{\partial p} \right)_T. \quad (5)$$

In a field great enough to destroy superconductivity the normal volume, V_n , is given by

$$V_n - V_s = V_s \frac{H_c}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial p} \right)_T + \frac{H_c^2}{8\pi} \left(\frac{\partial V_s}{\partial p} \right)_T. \quad (6)$$

As remarked in the introduction this volume change was first observed by LASAREW and SUDOVSTOV²⁾ who obtained good agreement between their directly observed change in volume ΔV , and the results on $\partial H_c / \partial p$ by KAN, LASAREW and SUDOVSTOV⁷⁾.

The temperature dependence to be expected is most easily seen if we use $f(t) = 1 - t^2$. Then we have

$$\left(\frac{\partial H_c}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial H_0}{\partial p} (1 - t^2) - \frac{H_0}{\gamma^*} \frac{\partial \gamma^*}{\partial p} t^2. \quad (7)$$

This may of course be expressed in the form

$$\left(\frac{\partial H_c}{\partial p} \right)_T = a + b t^2, \quad (8)$$

and we shall make use of this notation when discussing our results. For the volume change one obtains

$$4\pi \frac{V_n - V_s}{V_s} = H_0 \frac{\partial H_0}{\partial p} (1 - t^4) - \frac{H_0}{\gamma^*} \frac{\partial \gamma^*}{\partial p} t^2 (1 - t^2) + \frac{H_0^2}{2V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (1 - t^2)^2. \quad (9)$$

We shall occasionally require (6) in a form applicable to the anisotropic case. It has been pointed out by GRENIER²⁰⁾ ³¹⁾ that if $l_{\Theta,s}$ and $l_{\Theta,n}$ are the superconducting and normal lengths in direction Θ , then

$$l_{\Theta,n} - l_{\Theta,s} = l_{\Theta,s} \frac{H_c}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial p_\Theta} \right)_T + \frac{H_c^2}{8\pi} \left(\frac{\partial l_{\Theta,s}}{\partial p_\Theta} \right)_T \quad (10)$$

where p_Θ is a pure uniaxial pressure in the direction Θ .

3. Experimental Method.

To measure these small volume changes use was made of a previously described optical lever device³²⁾ which is capable of detecting rotations of 10^{-8} radian. A system of spring hinges as described by R. V. JONES³³⁾ converted changes in length of the ca. 10 cm long rod shaped specimens into rotations of a mirror at room temperature. Motion of the mirror was detected by a beam of light and a split barrier-layer photocell. The output was amplified and the final galvanometer deflection recorded photographically. The sensitivity of the apparatus allowed changes in length of 10^{-8} cm i. e. one part in 10^9 to be observed. As in the case of our previously described work on the modulus of rigidity of superconductors³²⁾³⁴⁾³⁵⁾ the accuracy was limited by the disturbing effects due to the boiling helium and liquid air in the cryostat. Certain problems connected with the absolute calibration may introduce systematic errors of up to 10% in our absolute values of the changes in length. The effective lever arm of the spring hinge system may also change slightly on mounting a new specimen causing possible errors of 5% in the relative effects for different specimens.

Table I.

Specimen	Diameter	σ_{273}	σ_{273} for isotropic polycrystal
		$10^4 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	
<i>Tin</i>			
V—Sn—3	3.33 mm	10.1	9.9
<i>Indium</i>			
V—In—1	{ 3 × 3 mm square	11.6	12.2
V—In—3		11.3	
<i>Lead</i>			
V—Pb—2	7 mm		
V—Pb—4	3 mm		
<i>Thallium</i>			
V—Tl—1	3 mm	5.56	6.2—6.7
V—Tl—2	3.5 mm	6.47	
V—Tl—3	3.5 mm	6.12	
V—Tl—4	3.5 mm	6.86	
<i>Tantalum</i>			
V—Ta—1	4 mm		

Observations were made on switching on or off a magnetic field homogeneous to better than 1% over the length of the specimen.

Each point plotted in figures 2—8 represents the mean of 10—15 applications and removals of the field.

The specimens investigated in our work are tabulated in table I. They are all of effective length 9.8 cm.

4. Field dependence.

In figure 1 we show the variation with magnetic field H of the length of the lead rod V-Pb-4 at 3.93°K . We have plotted the difference between the length, l_0 , in zero field and that, l_H , in a field H against H^2 . It will be seen that there is first an increase in length

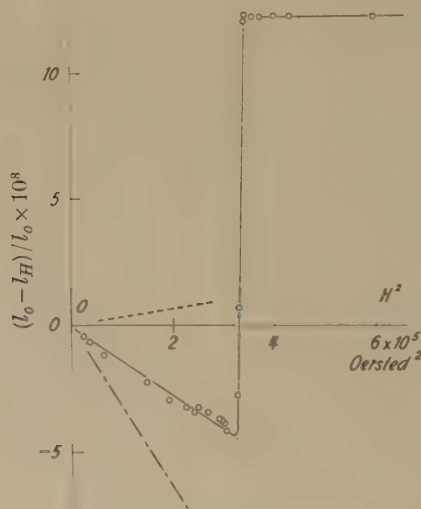


Fig. 1.

Change in length of lead rod V—Pb—4 at 3.93°K .

$(l_0 - l_H)/l_0$ plotted against H^2 .

Theoretical magnetostriction for infinite cylinder: ----
and for sphere: - · - · -

proportional to H^2 , and then an abrupt transition to the normal state value of the length. A further increase in field does not affect the length of the rod.

The change in length in subcritical fields has not so far received a satisfactory explanation. Equation (5) indicates that a certain change in volume proportional to H^2 should occur in subcritical fields, but this is of the opposite sign to that observed by us. Owing to the form effect in magnetostriction the change in length of the rod $\Delta l/l$ may, however, deviate considerably from the value indic-

ated in equation (5). By making use of BECKERS³⁶⁾ calculation we find for a superconducting ellipsoid of demagnetising factor $N = 4\pi n$

$$\frac{l_H - l_0}{l_0} = \frac{H^2}{8\pi(1-n)^2} \left\{ \frac{1}{3K} (2n-1) + \frac{na}{2G} \right\} \quad (11)$$

where K is the bulk modulus, G the rigidity modulus, and $a = l\partial N/\partial l$. For a long ellipsoid $n = 0$, and $\Delta l/l$ has the value of $1/3 \cdot \Delta V/V$ with a $\Delta V/V$ corresponding to equation (5). At an axial ratio depending on the material the effect changes sign (this ratio is ca. 4 for lead), and for a body where $n = \frac{1}{2}$ the change in diameter in the direction of the field is given by:

$$\frac{l_H - l_0}{l_0} = \frac{H^2}{8\pi} \frac{a}{G}. \quad (12)$$

In figure 1 the calculated effects for long cylinder and sphere are also shown. Since the axial ratio of our specimens is at least 15 it seems unlikely that our results can be explained as a magnetostrictive effect.

A more likely explanation appears to be that the slight inhomogeneity of the field produces forces on the specimen, and thus distorts the suspension. This explanation must, however, remain somewhat unsatisfactory since no clear-cut effect of the position of solenoid on this pseudo-magnetostriction could be observed. Intermediate state regions at the ends of the specimen may possibly have some such effect.

5. Temperature dependence.

In figures 2–10 we show the results of our measurements of $(l_s - l_n)$ in polycrystalline rods of tin, indium, lead, thallium and tantalum. While the scatter in the results for individual specimens is quite small in most cases, we must repeat the warning that our absolute calibration of the apparatus is subject to an error of as much as 10%, and that this error varies a little from specimen to specimen. The absolute values should not, therefore, be relied upon to better than 10% although the temperature dependence may be accepted as trustworthy to within the limits of scatter. Our results are summarised and compared with those of other workers in Table II.

5.1. Tin.

Measurements on tin have been reported by LASAREW and SUDOVSTOV²⁾, but we have considered it worth while to remeasure this substance, both in view of the spread of their data, and in order

to check the capabilities of our method. In figure 2 we show measurements of $\Delta l/l$ plotted against temperature for our two specimens. The room temperature conductivity is somewhat greater than that of randomly oriented polycrystalline material, and we may assume

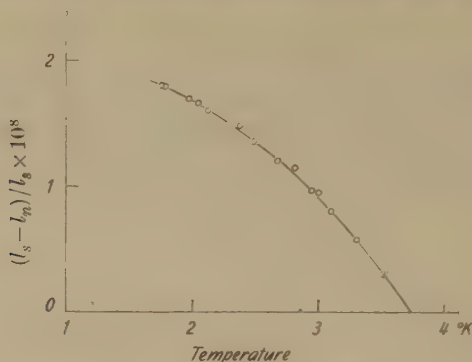


Fig. 2.

$(l_s - l_n)/l_s$ in Tin V—Sn—3.

that for this specimen 3 $\Delta l/l$ is smaller than $\Delta V/V$. In figure 3 $\partial H_c/\partial p_\Theta$ (i.e. the effect on H_c of uniaxial pressure p_Θ parallel to the specimen) derived from our measurements is plotted against t^2 . In doing this the magnetostrictive second term in (6) has been taken

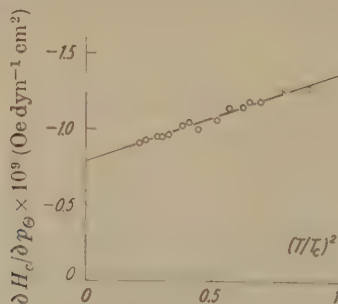


Fig. 3.

Calculated $(\partial H_c/\partial p_\Theta)$ for V—Sn—3.

into account. It will be seen that the dependence on t^2 is linear, as predicted by (7) and (8).

Since our conductivity differs from that of randomly oriented material we cannot calculate $\partial H_c/\partial p$ for hydrostatic pressure from our results. We can, however, quote a value for the ratio $a/(a+b) = (\partial H_c/\partial p_\Theta)_{00}/(\partial H_c/\partial p)_{T_c} = 0.58$. This is in fair agreement with the recent results of MUENCH¹²) and GRENIER¹⁹).

5.2. Indium.

Our measurements on indium have already been reported briefly by one of us²²), and they are only reproduced in figure 4 for completeness. (The graph in reference²²) contains the same experimental data plotted on a larger scale). A few comments are, however, necessary. It will be seen from table I that both specimens have very nearly the conductivity of polycrystalline material. The change in length is the same for both specimens. It is therefore justifiable to assume that $\Delta V/V = 3 \Delta l/l$ and to calculate $\partial H_c/\partial p$ from these

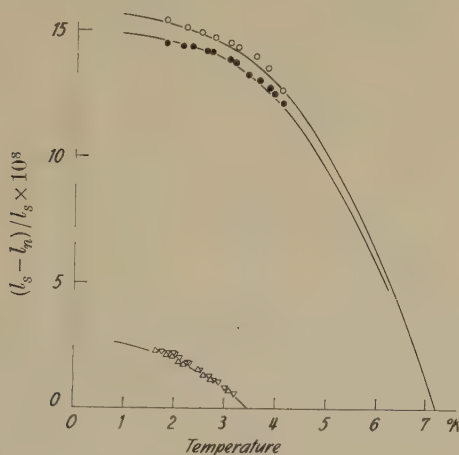


Fig. 4.

$(l_s - l_n)/l_s$ in Lead and Indium

○ V—Pb—2 ● V—Pb—4 △ V—In—1 ▽ V—In—2.

measurements. The values of $\partial H_c/\partial p$ at $T = 0$ and $T = T_c$ are -3.4×10^{-9} and -5.8×10^{-9} Oersted dyn⁻¹ cm² respectively. The uncertainty in the absolute value does not, of course, affect the ratio of these two quantities. This is 0.59 and thus closer to the value of KAN, LASAREW and SUDOVSTOV⁷) than to MUENCH's¹²) value. In attempting to decide the most reliable value for $a/(a+b)$ we consider it reasonable to weight our results somewhat more than that of the two earlier workers, and consider 0.65 a fair value.

5.3. Lead.

Lead is probably the ideal case of a metal where a measurement of $\Delta l/l$ provides more reliable information on $\partial H_c/\partial p$ than a direct measurement. The change in length is the greatest so far observed,

and the metal has a cubic crystal structure so that $3 \Delta l/l = \Delta V/V$. In addition the ordinary transition in a magnetic field is so smeared out as to make direct measurements on $\partial H_c/\partial p$ exceedingly difficult, as shown by the inability of KAN, LASAREW and SUDOVSTOV⁷⁾ to give more than a lower limit for $\partial H_c/\partial p$ at T_c .

We have already published preliminary results²¹⁾ for this metal, but the present more careful measurements are of considerably greater accuracy. The results are shown in figure 4. The difference between the two specimens can be attributed to the difficulties in absolute calibration mentioned at the beginning of this paragraph.

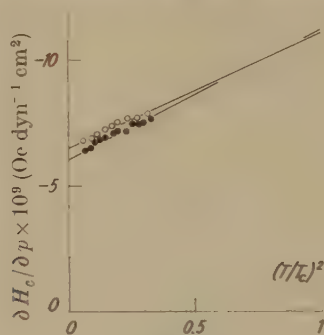


Fig. 5.

Calculated $(\partial H_c/\partial p)$ for Lead
 ○ V—Pb—2 ● V—Pb—4.

Figure 5 shows the values of $\partial H_c/\partial p$ deduced. For this metal it is essential to take the magnetostriction term in (6) into account. Its value at 0° K is 0.9×10^{-9} Oe. dyn $^{-1}$ cm 2 . These new measurements modify the values of $(\partial H_c/\partial p)$ at 0° and at T_c given in our original publication slightly. We now obtain -6.3×10^{-9} and -11.1×10^{-9} Oersted dyn $^{-1}$ cm 2 . The ratio of these two quantities: 0.57 is thus of the order observed in tin and indium.

5.4. Thallium.

The effect of pressure on the transition temperature of thallium has caused considerable interest because of its anomalous sign at low pressures and because of the disagreement between different authors^{11) 14) 15)}. The pressure dependence at T_c now appears to have been finally cleared up by the detailed investigations of HARTON¹³⁾ at hydrostatic pressures up to 12000 atm. No information on the temperature dependence of $(\partial H_c/\partial p)_T$ has, however, been reported so far. We therefore thought it interesting to measure $\Delta l/l$ and we have recently reported on such measurements for a

single specimen²²). The value thus obtained corresponded to a $\partial T_c/\partial p$ roughly four times that obtained in Hattons measurements.

Thallium at low temperatures has a hexagonal structure and it therefore seemed possible that the discrepancy between the hydrostatic measurements and ours might arise from an anisotropy of the specimen. This is confirmed by the results for three different speci-

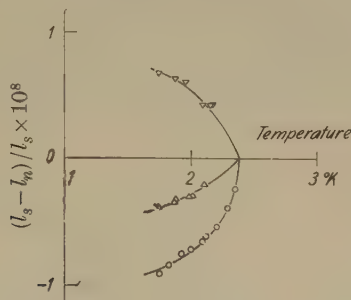


Fig. 6.

$(l_s - l_n)/l_s$ in Thallium

○ V-Tl-1 △ V-Tl-3 ▽ V-Tl-4 No effect observed in V-Tl-2.

mens shown in figure 6. A fourth specimen Tl 2 was also investigated, but no effect was observable. The values of $\partial H_c/\partial p$ derived are shown in figure 7 where we also show the value at T_c derived from direct measurement. These measurements provide the first example

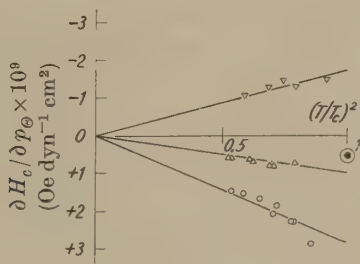


Fig. 7.

Calculated $(\partial H_c/\partial p_\Theta)$ for Thallium specimens

○ V-Tl-1 △ V-Tl-3 ▽ V-Tl-4
● Hattons value at low pressures.

of a substance where $\partial H_c/\partial p_\Theta$ has a different sign for different crystal directions.

The actual change in length is small, and the calculated value of $(\partial H_c/\partial p_\Theta)_T$ which has an error proportional to $(1 - t^2)^{-1}$ is consequently rather inaccurate near T_c . The extrapolation to $T = 0$ is

clearly also somewhat a matter of guesswork. Some assistance may be obtained by making use of the fact that $(\partial H_c / \partial p_\Theta)$ for an arbitrary direction Θ must be a linear combination of $(\partial H_c / \partial p_{||})$ parallel to, and $(\partial H_c / \partial p_{\perp})$ perpendicular to the hexagonal axis. All $(\partial H_c / \partial p_\Theta)$ lines must therefore go through a single point in the diagram. We have made use of this in drawing the lines in figure 7, but the degree of reliability of our choice of the origin as point of intersection is probably still open to question.

In figure 8 we show $(\partial H_c / \partial p)_{T=T_c}$ plotted against σ_{273} the conductivity at 273° K. It will be seen that as in the case of Grenier's

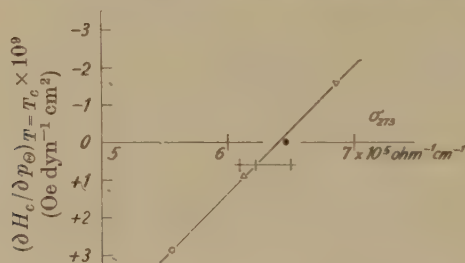


Fig. 8.

$(\partial H_c / \partial p_\Theta)$ at $T = T_c$ as a function of conductivity σ_{273} at ice point for Thallium specimens. +++ indicates Hattons value plotted for different published values of conductivity.

work on tin there is an approximately linear correlation between conductivity and $(\partial H_c / \partial p_\Theta)_{T_c}$. Unfortunately no single crystal resistivity data exist for thallium*) and even the published values for the resistivity of polycrystalline metal vary widely. It is therefore impossible to determine what the extreme values of $\partial H_c / \partial p_\Theta$ are, or to determine exactly how good the agreement is between our data and that of other workers on $\partial T_c / \partial p$. We have plotted the low pressure value for $\partial T_c / \partial p$ using the three different values of σ_{273} found in the literature. It will be seen that the points so plotted straddle the line through our data.

Our measurements yield $(\partial H_c / \partial p_\Theta)_{T=0} = 0$ for all Θ , and we may thus take it that $(\partial H_c / \partial p)_{T=0} = 0$. For $T = T_c$ it is best to use the published low pressure hydrostatic value which is

$$(\partial H_c / \partial p)_{T=T_c} = 1.9 \times 10^{-9} \text{ Oersted dyn}^{-1} \text{ cm}^2.$$

*) Recently³⁷⁾ it has been shown that thallium single crystals may be grown in spite of the hcp — bcc transformation which takes place at 260° C.

5.5. Tantalum.

Tantalum is a hard superconductor with the well known tendency to trap flux which this implies. This creates experimental problems since the specimen does not return to the pure superconducting state on removing the magnetic field once superconductivity

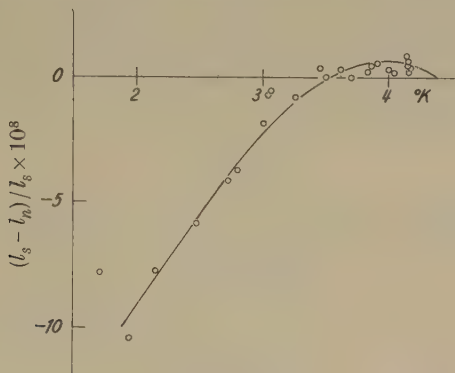


Fig. 9.
 $(l_s - l_n)/l_s$ in Tantalum.

has been destroyed. Our specimen was a rod of spectroscopically pure material as supplied by Johnson, Matthey & Co., and no attempt was made to anneal it. We may probably assume that the material is polycrystalline with a random orientation of crystallites.

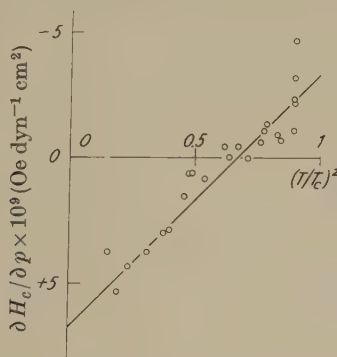


Fig. 10.
Calculated $(\partial H_c/\partial p)$ for Tantalum.

It was found that the change in length on removing the field was less than that occurring at the first application of the field. Deflections on subsequent applications and removals of a magnetic field tended gradually to zero. We therefore heated the specimen to

4.34° K between each observation, and only made use of the results obtained on switching on the field. The results on tantalum shown in figure 9 are therefore much less accurate than those for the other metals where each point is calculated from an average of 10 or so deflections. Even with this low accuracy the anomalous shape of the curve shows up quite clearly. $(l_s - l_n)$ is of the usual sign close to T_c , but changes sign and becomes negative below about 3.5° K. This change of sign is perhaps seen more clearly and naturally in the plot of $(\partial H_c / \partial p)$ against t^2 in figure 10. The curve in figure 9 corresponds to the straight line in figure 10.

6. Discussion.

It seems useful to compare the most recent data on $\partial H_c / \partial p$, and we have done this in Table II. All results published to date can be

Table II.

	Author	a Oersted dyn ⁻¹ cm ² · 10 ⁻⁹	$(a - b)$ Oersted dyn ⁻¹ cm ² · 10 ⁻⁹	$a/(a + b)$
Lead	KLS		< - 6	
	OR	- 6.3	- 11.1	0.57
Mercury . . .	KSL		< 0	
	HATTON (1)		- 7.5	
	GRENIER	- 4.6	- 6.0	0.77
Tin	KLS	- 4.5	- 8.7	0.52
	FISKE	- 4.5	- 6.56	0.68
	MUENCH	- 4.2	- 6.9	0.61
	GRENIER	- 4.1	- 7.1	0.58
	OR			0.58
Indium . . .	KLS	- 4.9	- 7.6	0.64
	MUENCH	- 4.8	- 6.2	0.77
	OR	- 3.4	- 5.8	0.59
Thallium . .	FISKE		+ 3.0	
	HATTON (2)		+ 1.8	
	OR	0	+ 1 ± 2	0
Tantalum . .	KSL		< 0	
	OR	+ 7	- 4	- 1.75
Aluminium . .	MUENCH		- 3.3	
	GRENIER		- 3.7	

References.

FISKE¹⁵); GRENIER²⁰); HATTON (1)⁴⁸); HATTON (2)¹³); KLS: KAN, LASAREW, SUDOVSTOV⁷); KSL: KAN, SUDOVSTOV and LASAREW⁸); MUENCH¹²); OR: Present work.

described with sufficient accuracy by $\partial H_c/\partial p = a + b (T/T_c)^2$. We give a and $a + b$ where available, where only $(\partial H_c/\partial p)_{T=T_c}$ has been measured, we give $a + b$. The measurements of GRENIER¹⁷⁾¹⁸⁾ on tin and mercury show a very considerable anisotropy in the effect due to tension, but to avoid undue complication we have shown the values for pure hydrostatic pressure calculated by GRENIER from his anisotropic results. It is not easy to choose the most reliable results, but in Table III we have made some attempt to do this for each of the metals. The physical meaning of the values so obtained is most easily seen if we calculate the dimensionless quantities

$$h = \frac{V}{H_0} \frac{\partial H_0}{\partial V}$$

(13)

and

$$g = \frac{V}{\gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial V}$$

(14)

for each substance. Clearly then

$$H_0 \propto V^h$$

(15)

and

$$\gamma \propto V^g \quad \text{or} \quad \gamma^* \propto V^{g-1}.$$

(16)

We may note that from (3) neglecting changes in $f''(0)$

$$h = \frac{-a}{k \cdot H_0} \quad g = \frac{-2}{k \cdot H_0} \left\{ a + \frac{a+b}{f'(1)} \right\} + 1$$

(17)

where k is the compressibility. For a reasonably accurate calculation account must be taken of the deviations from parabolic form of the critical field curves, and this has been done in our evaluation of the data using critical field data from SHOENBERG's book³⁾.

Table III.

	a Oersted dyn ⁻¹ cm ² × 10 ⁻⁹	$(a+b)$	h	g
Lead	-6.3	-11.1	3.4	1.7
Mercury . . .	-4.6	- 6.0	3.1	3.2
Tin.	-3.8	- 6.56	6.7	1.5
Indium	-3.8	- 6.0	5.3	2.7
Thallium . . .	0	+ 1.8	0	4.3
Tantalum . . .	+7	- 4	-15	-39
Aluminium . .		- 3.5	2 $h-g$ = 24	

Very little can be said about the values of h to be expected on the basis of existing theories. SCHAFROTH's recent work³⁸⁾³⁹⁾ which

compares the superconducting transition to a BOSE-EINSTEIN condensation leads in its most primitive form to $h = 1.5$. This figure, which is simply that for an ideal BOSE-EINSTEIN condensation, cannot be taken very seriously. The value of g which may be expected is, however, more easily amenable to theoretical discussion. The simple SOMMERFELD theory gives $\gamma = V^{2/3}$ or $g = 2.3$. It will be seen that our values of g imply $\gamma \propto V^\alpha$ where $1.5 < \alpha < 4.3$ for the soft superconductors so that even here the pressure dependence of γ is very much greater than on the free electron model. The exceptionally large value of g found in tantalum is perhaps not very

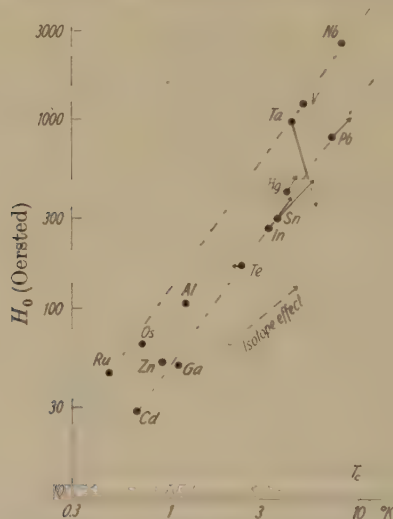


Fig. 11.

Effect of volume on T_c and H_0 . The arrows indicate the direction and relative magnitude of motion in diagram resulting from increase in volume.

surprising in view of the known peculiarities of the transition metals⁴⁰). The value of $\partial T_c / \partial p$ for aluminium also indicates that here h or g must be unusually large. This is somewhat more difficult to understand since here the electronic structure should be less abnormal.

Since a compression of the crystal does not affect the degree of filling of a Brillouin zone it seems that this strong pressure dependence in γ must be ascribed to a pressure sensitivity in $(\partial E / \partial k)$ (where E is the energy of an electron with wave vector k) rather than to any special form of $E(k)$.

A recent paper of LEWIS⁴¹) has again drawn attention to the remarkable correlation⁴²) existing between the soft superconductors

where a plot of H_0 against T_c for different soft superconductors yields.

$$H_0 \propto T_c^{1.37}$$

with considerable accuracy. In view of the relationship

$$H_0 = \text{Const} \cdot (\gamma/V)^{\frac{1}{2}} T_c$$

that implies that

$$H_0 \propto (\gamma/V)^{1.85} \quad \text{and} \quad T_c \propto (\gamma/V)^{1.35}.$$

If now transition from one superconductor to another obeys this relationship so well it might be expected that a slight modification of the superconductor such as that caused by pressure should also obey this rule. We ought then to have

$$h = 1.85(g - 1).$$

An examination of our Table III shows that this is by no means always the case. To show the effect of this deviation on Lewis's rule we have copied his diagram in figure 11 where it will be seen that the "hard" and the "soft" superconductors lie on two parallel lines. We have indicated by arrows the motion in the diagram caused by increase in volume of 7% for the superconductors of table III. A universal validity of Lewis's criterion would have implied that all motion should take place parallel to the main lines of his diagram. The corresponding effect of change in isotopic constitution which according to LOCK, PIPPARD and SHOENBERG²³) does not affect γ has been indicated by the dotted lines in the diagram.

In conclusion it may be remarked that the main results of our work so far has been to show the great differences in the rate of variation in γ with volume for different metals. No reliable correlation appears to exist between the volume sensitivity of γ and H_0 . Work on single crystals would appear highly desirable.

Acknowledgements.

We are very grateful to Professor Dr. P. GRASSMANN in whose Institute these measurements were carried out, and we wish to thank him for his constant interest and encouragement. We owe Dr. GRENIER our heartiest thanks for his readiness to inform us of his results, both experimental and theoretical, prior to publication. We also acknowledge with thanks the generosity of the Schweizerischen Aluminiumfonds for financial assistance with this project. Part of the present work is contained in a "Habilitationsschrift" deposited in the library of the Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.

References.

- ¹⁾ J. C. McLENNAN, J. F. ALLEN and J. O. WILHELM, *Trans. Roy. Soc. Can.* **25**, III, 1 (1931).
- ²⁾ B. G. LASAREW and A. I. SUDOVSTOV, *Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R.* **69**, 345 (1949).
- ³⁾ see e. g. D. SHOENBERG, "Superconductivity" (Cambridge 1952), p. 74.
- ⁴⁾ G. J. SIZOO and H. K. ONNES, *Leiden Commun.* 180b (1925).
- ⁵⁾ G. J. SIZOO, W. J. DE HAAS and H. K. ONNES *Leiden Commun.* 180c (1925).
- ⁶⁾ B. G. LASAREW and L. S. KAN, *J. Exp. Theor. Phys. USSR.* **14**, 439 (1944).
- ⁷⁾ L. S. KAN, B. G. LASAREW and A. I. SUDOVSTOV, *J. Exp. Theor. Phys. USSR.* **18**, 825 (1948).
- ⁸⁾ L. S. KAN, A. I. SUDOVSTOV, and B. G. LASAREW, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.* **69**, 173 (1949).
- ⁹⁾ B. G. LASAREW and V. I. KHOTKEWICH, *J. Exp. Theor. Phys. USSR.* **18**, 807 (1948).
- ¹⁰⁾ C. F. CHESTER and G. O. JONES, *Phil. Mag.* **44**, 1281 (1953).
- ¹¹⁾ D. H. BOWEN and G. O. JONES, *Proc. 4th Int. Conf. Low Temp. Phys. Paris* (1955), p. 514.
- ¹²⁾ N. L. MUENCH, *Phys. Rev.* **99**, 1814 (1955).
- ¹³⁾ J. HATTON, *Phys. Rev.* **100**, 1784 (1955).
- ¹⁴⁾ M. D. FISKE, *Proc. 3rd Int. Conf. Low Temp. Phys. Houston* (1953), p. 20.
- ¹⁵⁾ M. D. FISKE, *Proc. 4th Int. Conf. Low Temp. Phys. Paris* (1955), p. 518.
- ¹⁶⁾ C. GRENIER, R. SPÖNDLIN, and C. F. SQUIRE, *Physica* **19**, 833 (1953).
- ¹⁷⁾ C. GRENIER, *Comptes rendus* **238**, 2300 (1954).
- ¹⁸⁾ C. GRENIER, *Comptes rendus* **240**, 2302 (1955).
- ¹⁹⁾ C. GRENIER, *Comptes rendus* **241**, 862 (1955).
- ²⁰⁾ C. GRENIER, *Thesis*, Paris (1956).
- ²¹⁾ P. GRASSMANN, J. L. OLSEN, and H. ROHRER, *Z. Naturforschg.* **11a**, 609 (1956).
- ²²⁾ H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* **29**, 215 (1956).
- ²³⁾ J. M. LOCK, A. B. PIPPARD, and D. SHOENBERG, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **47**, 811 (1951).
- ²⁴⁾ B. B. GOODMAN, *Proc. Phys. Soc. A* **66**, 217 (1953).
- ²⁵⁾ A. BROWN, M. W. ZEMANSKY, and H. A. BOORSE, *Phys. Rev.* **92**, 52 (1953).
- ²⁶⁾ W. S. CORAK, B. B. GOODMAN, C. B. SATTERTHWAITE, A. WEXLER, *Phys. Rev.* **96**, 1442 (1954).
- ²⁷⁾ B. B. GOODMAN, *Proc. 4th Int. Conf. Low Temp. Phys. Paris* (1955), p. 511.
- ²⁸⁾ P. M. MARENS and E. MAXWELL, *Phys. Rev.* **91**, 1035 (1953).
- ²⁹⁾ H. W. LEWIS, *Phys. Rev.* **102**, 1508 (1956).
- ³⁰⁾ Vide e. g. B. SERIN, p. 143, in *Progress Low Temp. Physics* (Gorter, Amsterdam 1955).
- ³¹⁾ C. GRENIER, *Comptes rendus* **241**, 1275 (1955).
- ³²⁾ P. GRASSMANN and J. L. OLSEN, *Helv. Phys. Acta* **28**, 24 (1955).
- ³³⁾ R. V. JONES, *J. Sci. Inst.* **28**, 38 (1951).
- ³⁴⁾ J. L. OLSEN, *Nature*, **175**, 37 (1955).
- ³⁵⁾ J. L. OLSEN, *Proc. 4th Int. Conf. Low Temp. Phys. Paris* **1955**, p. 521.
- ³⁶⁾ R. BECKER, *Z. Phys.* **87**, 547 (1934).
- ³⁷⁾ K. D. ALEXOPOULOS, *Acta Cryst* **8**, 235 (1955).
- ³⁸⁾ M. R. SHAFROTH, *Phys. Rev.* **96**, 1149 (1954).
- ³⁹⁾ M. R. SHAFROTH, *Phys. Rev.* **100**, 463 (1955).
- ⁴⁰⁾ N. F. MOTT, *Proc. Phys. Soc.* **47**, 571 (1935).
- ⁴¹⁾ H. W. LEWIS, *Phys. Rev.* **101**, 939 (1956).
- ⁴²⁾ J. G. DAUNT, *Phys. Rev.* **80**, 911 (1950).
- ⁴³⁾ J. HATTON, *Bull. Am. Phys. Soc.*, Jan. 1956.

Streuung schneller Neutronen an Helium im Energiegebiet 2,61—4,09 MeV

von H. R. Striebel und P. Huber.

(11. XII. 1956.)

Summary. Relative differential scattering cross sections for neutrons on He^4 have been measured at nine neutron energies between 2.61 and 4.09 MeV. Using an ionisation chamber the energy distributions of the recoiling He nuclei were observed with a 49-channel pulse height analyser, which is briefly described. The wall effect was reduced to a few percent by using collimated neutrons, an anticoincidence method and by the addition of argon to the chamber gas. The cross sections and the phase shifts are in good agreement with the predictions from results of the p-He scattering.

1. Einleitung.

Aus der genauen Kenntnis der differentiellen Streuquerschnitte für Protonen einerseits und Neutronen andererseits an Kernen, die Nukleonen nur paarweise enthalten, erwartet man Aussagen über die Symmetrie der Kernkräfte. Durch den Vergleich der Protonen- und Neutronenstreuphasen für einen Streuprozess an einem bestimmten Kern bei gleicher Energie der einfallenden Teilchen kann unter Berücksichtigung der Coulombkräfte die Symmetrie bzw. die Nichtsymmetrie zwischen der n - n - und der p - p -Wechselwirkung festgestellt werden. Leichte Kerne, namentlich He^4 , sind dank ihres einfachen Kernaufbaues für solche Untersuchungen besonders geeignet^{1) 2)}.

Bis zu Neutronenenergien von 3,1 MeV existieren für He^4 verschiedene ältere Streumessungen³⁻⁶⁾. Neuerdings haben ADAIR⁷⁾ und davon unabhängig HUBER und BALDINGER⁸⁾ genauere Streumessungen mit monochromatischen Neutronen von 400 keV bis 2,73 MeV in einem Proportionalzähler bzw. von 3,1—4,1 MeV in einer Ionisationskammer durchgeführt. SEAGRAVE⁹⁾ hat später die differentiellen Streuquerschnitte für 2,61; 4,53; 6,50 und 14,3 MeV angegeben. Qualitativ stimmen die Ergebnisse dieser drei Autoren überein.

Aus den differentiellen Streuquerschnitten für Protonen¹⁰⁻¹²⁾ haben DODDER und GAMMEL¹³⁾ die Neutronenquerschnitte berech-

net. Mit diesen Angaben stehen die Messungen von ADAIR⁷⁾ und ein Teil der Messungen von SEAGRAVE⁹⁾ im Einklang. Die Querschnitte von HUBER und BALDINGER⁸⁾ mit 3,01–4,14 MeV-Neutronen und von SEAGRAVE mit 2,61 MeV-Neutronen liegen bei kleinen Streuwinkeln zu hoch. Dies führt dazu, dass HUBER und BALDINGER zur guten Wiedergabe des Streuquerschnittverlaufes nebst den D -Phasen eine zwei- bis dreimal grössere $P_{\frac{1}{2}}$ -Phase benötigen als DODDER und GAMMEL¹³⁾.

Die vorliegende Arbeit soll den relativen differentiellen Streuquerschnitt im Neutronenenergiebereich 2,61–4,09 MeV*) mit einer Rückstosskammer neu überprüfen, indem die Fehlerquellen untersucht und soweit es möglich ist, quantitativ erfasst werden sollen.

2. Messmethode und Apparatur.

2.1. *Messmethode.* Die differentiellen Streuquerschnitte werden nach einer schon früher beschriebenen Methode¹⁴⁾ 15) bestimmt, die auf der Messung der Energieverteilung der beim Streuprozess entstehenden Rückstosskerne beruht³⁾ 4). Ein Impulsspektrograph mit 49 Kanälen misst und registriert die Ionisationskammerimpulse.

Um den Randeffekt zu vermindern, sind eine Antikoinzidenzkammer¹⁶⁾ und ein Neutronenkollimator von grossem Nutzen.

2.2. *Neutronenquelle.* Als Neutronenquelle dient die d - d -Reaktion. Der Hochspannungsgenerator**) und das Beschleunigungsrohr sind in verschiedenen Arbeiten¹⁷⁾ 18) beschrieben worden.

Es wird eine dünne D_2O -Eis-Target verwendet, die eine Verschmierung der Neutronenenergie zwischen 40 und 90 keV bewirkt. Zu Beginn jeder Messreihe muss der kupferne Targetträger von Rückständen des Pumpenöles befreit, geschmirgelt und poliert werden, was die Haltbarkeit der Target wesentlich erhöht. Bei der D^+ -Energie von 1 MeV und der Stromstärke 10 μA nahm die Neutronenintensität innerhalb 2,5 Stunden um die Hälfte ab.

Für die Berechnung der Neutronenenergien dienen die Tabellen von FOWLER und BROLLEY¹⁹⁾.

2.3. *Neutronenkollimator.* Für die Streumessungen mit Neutronen unter 0° zum D^+ -Strahl wird ein 30 cm langer Kollimator aus Eisen verwendet. Seine Gestalt entspricht zwei aufeinandergesetzten, quadratischen Pyramidenstümpfen (Fig. 1). Der Kollimator besitzt einen quadratischen Kanal von $9 \times 9 \text{ mm}^2$ Querschnitt, und blen-

*) Die Energieangaben beziehen sich auf das Laborsystem.

**) Geliefert durch die Firma E. Haefely & Cie., Basel.

det ein enges Neutronenbündel mit einem Öffnungswinkel von $4,7^\circ$ aus. In Vorwärtsrichtung variiert die Energie der Neutronen in diesem Raumwinkel für eine unendlich dünne Target und die D^+ -Energie 1 MeV um 1,5 keV.

Bei der Formgebung wurde darauf geachtet, dass keine direkten Neutronen die Mantelflächen der kammerseitigen Pyramide treffen können, um den Anteil der Neutronen, die durch das Eisen in die Kammer gestreut werden, möglichst tief zu halten. Der Kollimator schirmt den grössten Teil der Kammer, namentlich die Elektroden und ihre Halterungen, vor einer direkten Neutronenbestrahlung ab.

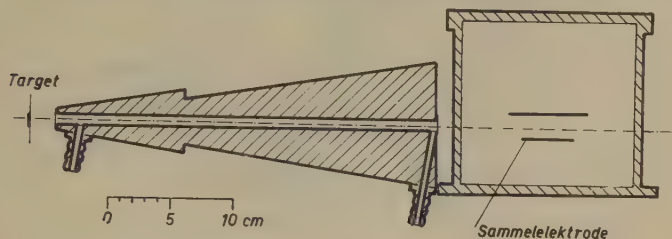


Fig. 1.

Neutronenkollimator und dessen Lage bezüglich Ionisationskammer und Target.

Die zentrale Öffnung ist zu beiden Seiten mit je einem Plättchen von 0,15 mm Dicke verschlossen. Durch ein ferngesteuertes Heben und Senken eines Wassergefässes kann der Kanal in 5 bis 10 s mit Wasser gefüllt oder entleert werden. Dabei bleiben der D^+ -Strahl und die Anordnung der Apparaturteile in der Umgebung der Kammer unverändert.

Diese Einrichtung ermöglicht es in rascher Aufeinanderfolge abwechselungsweise das Rückstoßspektrum mit abgeschirmter und mit nicht abgeschirmter Kammer zu messen.

2.4. Ionisationskammer. Es wird eine Ionisationskammer mit planparallelen Elektroden im Abstand von 2 cm benützt (Fig. 2).

Das empfindliche Volumen ist in drei prismatische Räume unterteilt: Der zentrale als eigentliches Messvolumen (I) von $43 \times 23 \times 20 \text{ mm}^3$, der äussere als Antikoinzidenzvolumen (III) mit den Ausmassen 56,4 mm; 36,4 mm; 20,0 mm und der Zwischenraum (II) mit einer Breite von 0,4 mm.

Die Auffängerelektrode (1—3), die von einem Schutzring (4) umgeben wird, ist zweiteilig (Fig. 2). Überdies trennt ein geerdeter Metallstreifen (3) von 0,1 mm Dicke die beiden Auffängerelektroden und verringert die Kapazität zwischen ihnen soweit, dass keine messbare gegenseitige Influenzierung stattfindet.

Für die Wahl einer rechteckigen, ebenen Auffängerelektrode sind zwei Gesichtspunkte massgebend:

1. Das empfindliche Volumen über der Sammelelektrode wird ausschliesslich von ebenen Flächen begrenzt, die überdies in der vorliegenden Anordnung (Fig. 1) entweder parallel oder rechtwinklig zur Einfallsrichtung der Neutronen stehen. Dies ermöglicht eine

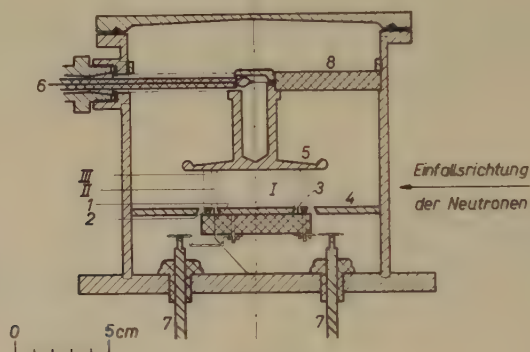


Fig. 2.

Ionisationskammer.

- | | |
|----------------------------|--|
| I Messvolumen | 4 Schutzring |
| II Zwischenvolumen | 5 Hochspannungselektrode |
| III Antikoinzidenzvolumen | 6 Zuführung der Hochspannung |
| 1 Sammelelektrode | 7 Ausgänge zum Vorverstärker |
| 2 Antikoinzidenzelektrode | 8 Halterung der Hochspannungselektrode |
| 3 Geerdeter Metallstreifen | |
- einfach schraffierte Fläche = Anticorrodal B
gekreuzt schraffierte Fläche = Steatit.

einfachere Abschätzung des Randeffectes als bei zylindrischen Kammern.

2. Durch die geeignete Wahl der drei Kantenlängen des empfindlichen Volumens, lässt sich erreichen, dass der prozentuale Randeffect für das ganze Rückstosspektrum mit Ausnahme der beidseitigen Enden angenähert gleich ist. Dies ist deshalb möglich, weil alle drei Kammerdimensionen unabhängig voneinander sind.

2.5. *Antikoinzidenzmethode.* Durch die Bestrahlung mit kollimierten Neutronen wird der Randeffect an den vier zum einfallenden Neutronenstrahl parallelen Grenzflächen des Messvolumens wesentlich verringert. Der Neutronenfluss beträgt dort höchstens 5% der Intensität längs der Kammerachse (Fig. 3). Bei der Abschätzung des Randeffectes brauchen nur noch die beiden zum Neutronenstrahl rechtwinkligen Grenzflächen berücksichtigt zu werden.

Die Verwendung einer Antikoinzidenzmethode gestattet es, auch diesen restlichen Randeffekt auf wenige Prozente der Messwerte herabzudrücken. Diese Korrekturen wirken sich lediglich auf das energiereichere Ende des Spektrums merklich aus.

Im vorangehenden Abschnitt ist die Unterteilung des empfindlichen Kammerraumes angegeben worden. Rückstoskerne, die mindestens 100 keV ihrer Energie im Antikoinzidenzvolumen verlieren,

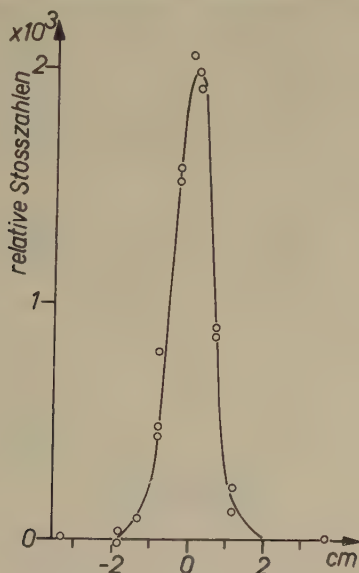


Fig. 3.

Neutronenverteilung hinter dem Kollimator am Orte der Kammer, gemessen mit einem Hornyak-Detektor von 1 cm Durchmesser. Die Verteilung ist nicht auf unendlich kleine Detektorausdehnung reduziert.

lösen einen Rechteckimpuls aus, der den Impulsspektrographen für ungefähr 3×10^{-3} s sperrt. Im Volumen zwischen Mess- und Antikoinzidenzraum verlieren die Rückstoskerne je nach ihrer Richtung und Energie 200–400 keV. Es werden daher keine Rückstoskerne registriert, die ausserhalb des Messvolumens mehr als ungefähr 300–500 keV abgeben.

2.6. Verstärker und Impulsspektrograph. Die Stromstösse auf die innere und die äussere negative Elektrode werden mit zwei langsamen RC-RC-Verstärkern ($f_0 = 1/2 \pi RC = 180$ Hz) gleicher Bauart verstärkt. Das Rauschen, das im wesentlichen von der Vorstufe (E80F) herrührt, beträgt 50 keV.

Das Rückstoßspektrum wird von einem im Institut gebauten Im-

pulsspektrographen mit 49 Kanälen registriert, der nach dem Prinzip arbeitet, wie es erstmals WILKINSON²⁰⁾ realisierte. Ein 50. Kanal zählt die Summe der Impulse oberhalb des 49. Kanales.

Da der Spektrograph auch für die Analyse der Spektren von Ionisationskammern mit Ionensammlung bestimmt ist, müssen Impulse mit der Anstiegszeit bis zu der Grössenordnung von 10^{-2} s registriert werden. Unter diesen Umständen bietet die unmittelbare Umformung der Eingangssignale (U_0) in Impulse mit einer der ursprünglichen Höhe U_0 proportionalen Dauer $t_4 = \alpha \cdot U_0$ (Fig. 4) grosse

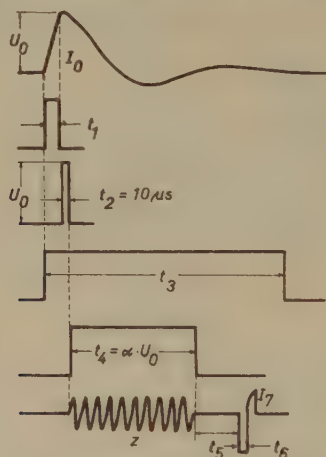


Fig. 4.

Programimpulse des Impulsspektrographen.

Schwierigkeiten. Wie in einer schon früher verwendeten Schaltung^{21) 22)} wird auch hier jedes Eingangssignal vorerst in einen $10\text{-}\mu\text{s}$ -Impuls (t_2) gleicher Höhe U_0 umgewandelt. Eine Antikoinzidenzstufe, die von Rechteckimpulsen, herrührend vom Antikoinzidenzvolumen, gesteuert wird, unterdrückt die Auslösung des $10\text{-}\mu\text{s}$ -Impulses in der Modulatorschaltung und damit die Registrierung des entsprechenden Eingangsimpulses.

Aus dem $10\text{-}\mu\text{s}$ -Impuls (t_2) erhält man nun nach einer bekannten Methode^{20) 23)} eine der ursprünglichen Impulshöhe U_0 proportionale Anzahl Schwingungen z ($f = 100\text{ kHz}$). Zwei Untersetzer, ein Zehner- und ein Fünfererring mit zehn bzw. fünf Ausgängen registrieren diese Zahl. Diese Ausgänge sind mit einer Matrix von Koinzidenzröhren (6AU6 mit gesteuertem G_1 und G_2) verbunden. Entsprechen einem Eingangsimpuls der Höhe U_0 beispielsweise 38 Schwingungen, so erscheint am Ausgang 8 des Zehner- und am Ausgang 30 des Fünferinges (vgl. Fig. 5) je ein positives Signal. Die zum Kanal 38

gehörende Röhre der Matrix leitet, sobald der negative Zählimpuls ($t_6 = 15 \mu s$) das Kathodenpotential absenkt. Alle anderen Röhren der Matrix bleiben gesperrt, da bei jeder mindestens eines der gesteuerten Gitter negativ vorgespannt bleibt. Ein Rückstellimpuls I_7 ($t_7 = 10 \mu s$) bringt die Schaltung wieder in die Ausgangslage.

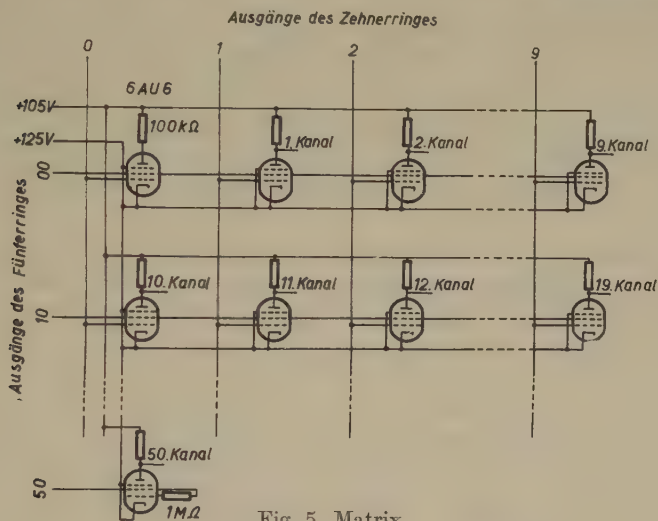


Fig. 5. Matrix.

Jedem Ausgang der Matrix ist ein achtfacher Untersetzter mit einem mechanischen Zählwerk angeschlossen. Die Untersetzung ist von achtfacher auf zweifache Untersetzung umschaltbar, indem bei den ersten zwei Scalestufen je einem Steuergitter eine negative Spannung aufgedrückt wird, so dass die Stufe den Eingangsimpuls auf die nächste überträgt, ohne zu kippen.

Eine Reihe weiterer Programmpulse in bestimmter zeitlicher Aufeinanderfolge (Fig. 4) steuert den Spektrographen. Das Eingangssignal der Höhe U_0 lädt während der Anstiegszeit t_1 einen Kondensator auf die Spannung U_0 auf. Gleichzeitig mit dem Anstiegsimpuls wird ein Sperrimpuls der Dauer t_3 ausgelöst, der den Impulsspektrographen so lange sperren soll, bis das Eingangssignal abgeklungen ist. t_1 und t_3 sind wählbar. Vor der Registrierung eines Eingangssignales im z -ten Kanal mit Hilfe des Impulses (t_6) wird anschliessend an die letzte der z -Schwingungen eine Pause von $70 \mu s$ Dauer (t_5) eingeschaltet. Während dieser Zeit wird den entsprechenden Gittern die positive Vorspannung aufgedrückt. Der Spektrograph ist mindestens so lange gesperrt, bis die Matrix wieder in der Ruhelage ist. Nach Ablauf der Anstiegszeit benötigt der

Apparat ungefähr 0,6 ms um einen Impuls im 49. Kanal zu registrieren. Diese Zeit setzt sich aus t_2 , t_4 und t_5 zusammen.

Bestimmte Messungen lassen es wünschenswert erscheinen, nur einen Teil des Spektrums auf alle Kanäle auszudehnen. Dazu wurde ein Window-Amplifier²⁴⁾ gebaut, der an die Stelle des Eingangsverstärkers tritt.

Nach 1,5 Stunden Einbrenndauer schwankt die Kanalbreite noch um weniger als 1%, und der Ansprechpegel ändert sich hernach um höchstens 5% der Kanalbreite pro Stunde. Dieser Gang ist für unsere Messung gegenüber dem Rauschen des Verstärkers (50 keV) vernachlässigbar.

Der Spektrograph enthält ungefähr 360 Röhren und nimmt eine Leistung von ca. 1,8 kW auf.

2.7. *Stromintegrator und Neutronenmonitor.* Zur Normierung der verschiedenen Teilmessungen ist es notwendig, den relativen Neutronenfluss einerseits und den D^+ -Strom andererseits zu kennen.

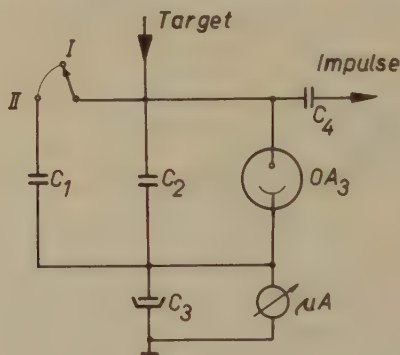


Fig. 6.

$$C_1 = 1 \mu\text{F} \quad C_3 = 50 \text{ mF}$$

$$C_2 = 0,1 \mu\text{F} \quad C_4 = 50 \text{ pF}$$

Stellung I: $1 \mu\text{A}$ entspricht 16 Impulsen/Minute.

Stellung II: $9 \mu\text{A}$ entspricht 16 Impulsen/Minute.

Da es sehr schwierig ist, den Ionenstrom über längere Zeit genau konstant zu halten, wird ein einfacher Stromintegrator verwendet (Fig. 6). Der Integrator stellt eine Kippschaltung dar, deren Frequenz proportional zum Targetstrom ist. Ein Zählwerk registriert die Anzahl Schwingungen.

Als Neutronenzähler dient ein Hornyak-Detektor²⁵⁾, der schon bei früheren Messungen²⁶⁾ verwendet wurde. Er ist unter 90° zum D^+ -Strahl in 1 m Abstand von der Target so aufgestellt, dass eine Beeinflussung des Monitors durch die Wasserfüllung des Kollimators möglichst vermieden wird.

3. Fehlerquellen.

3.1. Neutronenspektrum. Das Neutronenspektrum in jedem Punkte des empfindlichen Volumens wird durch verschiedene Faktoren bestimmt. Es sind dies die Energieverschmierung der D^+ -Ionen, die endliche Targetdicke, Neutronen, die nicht in der D_2O -Eisschicht erzeugt werden, gestreute Neutronen und der endliche Raumwinkel zwischen Target und Kammer.

Die D^+ -Ionen erhalten eine Energieverschmierung durch die der Hochspannung überlagerte Wechselspannung (15 kV) und durch Schwankungen der Hochspannung (3 kV). Die Hochfrequenzionenquelle²⁷⁾ liefert einen vernachlässigbaren Beitrag zur Verbreiterung des D^+ -Ionenspektrums.

Massgebend für die Verschmierung der Neutronenenergie ist die Targetdicke. Sie wird durch den Vergleich der Neutronenintensitäten von dünner und dicker Target abgeschätzt. Die Berechnung erfordert bekannte Empfindlichkeit des benützten Neutronenzählers²⁶⁾ und den Wirkungsquerschnitt für die $d-d$ -Reaktion¹⁹⁾. Für einige Energien wird sie auf folgende Weise gemessen: Man bestrahlt eine gesättigte Target nacheinander mit Deuteronen der Energien E und $(E - 50 \text{ keV})$. Die Differenz der Intensitäten liefert die Neutronenergiebigkeit einer 50 keV dicken D_2O -Eistarget. Aus dem Vergleich dieser Differenz mit der Intensität einer dünnen Target lässt sich die Targetdicke ermitteln. Bei beiden Messmethoden muss der ohne D_2O -Target vorhandene Neutronenfluss abgezogen werden.

Für monochromatische D^+ -Ionen und unter festem Beobachtungswinkel wird für eine dünne Target ein angenähert rechteckig verlaufendes Neutronenspektrum erwartet²⁸⁾. Seine Breite beträgt in unserem Falle zwischen 50 und 100 keV.

Eine weitere Verbreiterung erfährt das Spektrum durch Streuung der Neutronen am Material der Target. Eine Abschätzung zeigt, dass dieser Einfluss auf die Energiehomogenität der Neutronen vernachlässigbar ist.

Beträchtlich ist der Anteil der Neutronen, die von Materialien in der Umgebung von Kammer und Target gestreut werden. Unter 0° zum D^+ -Strahl beträgt er 10% des gesamten Neutronenflusses und steigt bei 90° auf 40% an.

Alle die Streuneutronen, die nicht durch die Kollimatoröffnung gelangen, können erfasst werden. Dazu wird in Intervallen von 5 bis 20 Minuten das Rückstoßspektrum für direkte und gestreute Neutronen je 15–50mal pro Gesamtmessung nebeneinander gemessen,

indem zwischen zwei Messungen mit freiem, eine Messung mit Wasser gefülltem Kollimator eingeschoben wird. Alle weiteren Teile der Apparatur bleiben bei dieser Streumessung unverändert. Als Beispiel sind die so gemessenen Spektren für die Neutronenenergie 3,57 MeV in Fig. 7 aufgezeichnet.

Bei den Messungen mit Neutronen unter 70° und 90° werden die Streuneutronen mit Hilfe eines Absorbers bestimmt, indem abwechselungsweise ein 25 cm langer Eisenstab von 3 cm Durchmesser in den Neutronenstrahl ein- und ausgeschwenkt wird. Fig. 8 zeigt als Beispiel die Impulsverteilungen für $E_n = 2,61$ MeV.

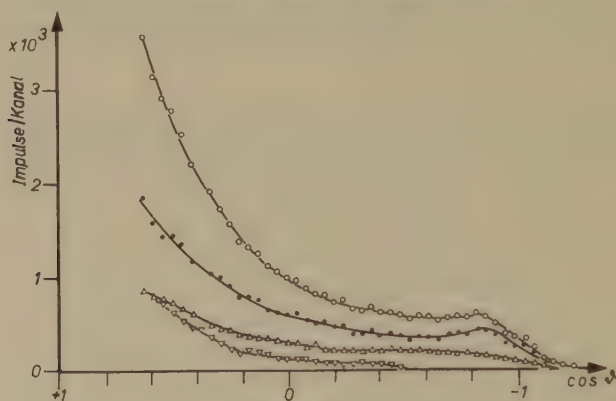


Fig. 7.

Impulsverteilungen für $E_n = 3,57$ MeV:

● $\sigma_{\text{rel}}(\cos \vartheta)$; ○ $S(\cos \vartheta)$; ▽ $R(\cos \vartheta)$; △ $S'(\cos \vartheta) - R'(\cos \vartheta)$.

Wenn der Targetträger ohne Eisschicht bestrahlt wird (im Folgenden als Messung ohne Target bezeichnet), baut sich dort in kurzer Zeit eine Target auf, die auch bei kleinem Strom in Bruchteilen einer Stunde einen Sättigungswert erreicht. Die Neutronenausbeute einer so erzeugten Target entspricht ungefähr dem 30. Teil einer dicken D_2O -Target und besitzt dasselbe Spektrum wie diese. Alle Messungen unter null Grad werden bezüglich der Neutronen ohne Target korrigiert. Bei der Bestimmung dieser Korrektur wird die D^+ -Energie so gewählt, dass der Energieverlust der D^+ -Ionen in der zugehörigen dünnen Eisschicht berücksichtigt ist.

Die Spektren unter null Grad werden durch drei Messungen erhalten, entsprechend den drei wesentlichen Anteilen am Neutronenfluss: $\sigma_{\text{rel}}(\cos \vartheta) = S(\cos \vartheta) - R(\cos \vartheta) - \{S'(\cos \vartheta) - R'(\cos \vartheta)\}$, wobei $S(\cos \vartheta)$ und $S'(\cos \vartheta)$ die Rückstossverteilungen mit bzw. ohne D_2O -Target bei geöffnetem, $R(\cos \vartheta)$ und $R'(\cos \vartheta)$ diejenigen bei Wasser gefülltem Kollimator bedeuten (Fig. 7).

Die Energie der Neutronen unter 70° und 90° ist nur wenig von derjenigen der einfallenden Deuteronen abhängig, so dass sich in diesen Fällen eine Korrektur für die Neutronen, die im Targetträger entstehen, erübrigt (Fig. 9).

Die Verbreiterung des Neutronenspektrums durch die Targetdicke und die Verzerrung der Rückstossverteilungen durch das Rauschen wird nicht an den experimentellen Kurven auskorrigiert. Es ist aber leicht, die Auswirkungen dieser Einflüsse auf eine theoretische unverzerrte Kurve zu untersuchen. Zu diesem Zweck wird für die Neutronenenergie 3,57 MeV der Verlauf des differentiellen Streuquerschnittes nach den Phasen von DODDER und GAMMEL¹³⁾

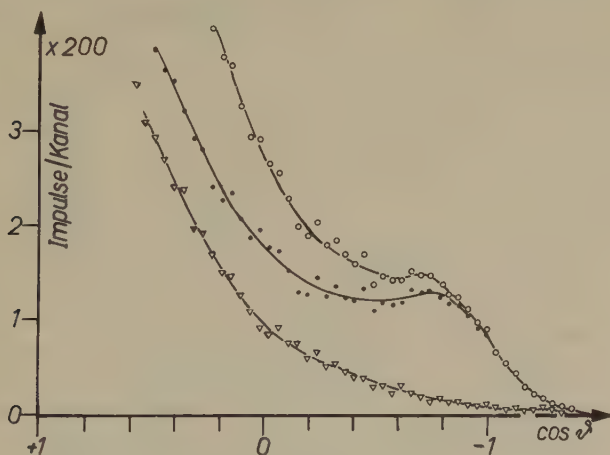


Fig. 8.

Impulsverteilungen für $E_n = 2,61$ MeV:

● $\sigma_{rel}(\cos \theta)$; ○ $S(\cos \theta)$; ▽ $R(\cos \theta)$.

berechnet und mit dem Neutronenspektrum (80 keV) sowie hernach mit dem Rauschen (50 keV) verschmiert. Ein merklicher Einfluss tritt nur am oberen Ende des Rückstoßspektrums auf (Fig. 9). Die so erhaltene Kurve stimmt gut mit dem gemessenen Verlauf des Streuquerschnittes überein, nachdem an der experimentellen Kurve alle übrigen Korrekturen ausser den zwei hier erwähnten angebracht sind.

3.2. Randeffekt. Rückstosskerne, die das empfindliche Zählvolumen verlassen, geben nur einen Teil ihrer Energie an das Kammergas ab und erzeugen somit einen zu kleinen Stromstoss auf der Sammelelektrode. Dieser Randeffekt ist im allgemeinen von vielen

Faktoren abhängig. Durch drei besondere Massnahmen wird er in der vorliegenden Anordnung klein gehalten:

a) Der Zusatz von Argon vermindert die Reichweite der Rückstosskerne und damit auch den Randeffect. Allerdings wird durch diese Beimengung wie auch durch die Verunreinigungen des Heliums (N_2 und O_2) das Rückstosspektrum bei kleinen Streuwinkeln

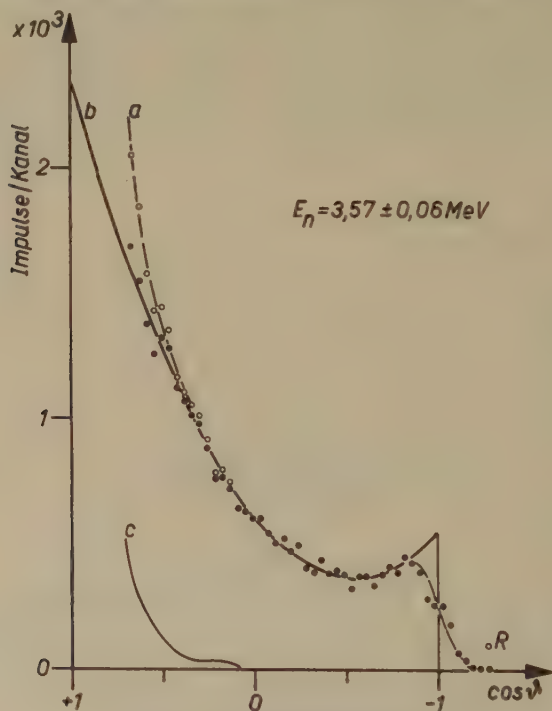


Fig. 9. Rückstosspektren.

a Rückstosspektrum des Gasgemisches (He, A und N_2).

b He-Spektrum, berechnet.

c A- und N_2 -Rückstosspektrum.

R Zahl der $N^{14}(n, p) C^{14}$ - und $N^{14}(n, \alpha) B^{11}$ -Reaktionen.

Das obere Ende der Kurve a erhält man aus der berechneten durch Verschmieren mit Rauschen und Neutronenspektrum.

gestört (Fig. 9). Die differentiellen Querschnitte sind deshalb nur bis zu $\cos \vartheta$ -Werten von ca. + 0,5 ($\vartheta = 60^\circ$) messbar.

b) Durch die enge Kollimierung des Neutronenstrahles entsteht ein Randeffect nur noch an der Ein- und Austrittsfläche der Neutronen. Infolge der Antikoinzidenzeinrichtung wirkt sich dieser Effekt im wesentlichen auf das energiereiche Ende des Rückstosspektrums aus.

c) Die Antikoinzidenzmethode hat zur Folge, dass Heliumkerne, die den grösseren Teil ihrer Energie ausserhalb des Messvolumens verlieren, nicht mehr registriert werden.

Wegen dieser Massnahmen kann der Randeffect durch eine einzige Korrektur für jedes Streuwinkelintervall berücksichtigt werden. Durch die vordere, zum Neutronenstrahl rechtwinklige Grenzfläche gelangen Heliumkerne in das Zählvolumen, die nicht mehr ihre volle Energie besitzen. Die Massnahme c) bewirkt in den meisten Fällen, dass diese Impulse nicht gezählt werden. Die restlichen Heliumkerne aber werden registriert, weil sie nur wenig Energie (nach Abschnitt 2.5. weniger als 300–500 keV) ausserhalb des Zählvolumens verlieren. Ihr Spektrum ist (um 0–500 keV) nach kleineren Energien verschoben gegenüber dem unverzerrten Spektrum. Dieser letztere Anteil aber ist nicht grösser als 1 % und wird deshalb vernachlässigt.

An der gegenüberliegenden Grenzfläche sind die Verhältnisse unübersichtlicher. Ein Rückstosskern der Energie E_v besitzt eine Reichweite $R(E_v)$ und eine Stossrichtung, die mit der Einfallsrichtung der Neutronen den Winkel α_v einschliesst (im Laborsystem gemessen). Die Bahn jedes Heliumrückstosses der Energie E_v liegt auf dem Mantel eines Kegels, der die Höhe $h = R(E_v) \cdot \cos \alpha_v$ besitzt. Ist der Entstehungsort des Rückstosses, also auch die Kegelspitze, näher an der Austrittsfläche als im Abstand h , so wird der Impuls entweder wegen der Massnahme c) nicht gezählt oder entsprechend den Verhältnissen an der Eintrittsfläche etwas zu tief registriert. Diese letzteren Fälle werden ebenfalls vernachlässigt, weil ihr Einfluss unterhalb 1 % bleibt. Dem ν -ten Kanal gehen demnach alle Impulse im Volumen $R(E_v) \cdot \cos \alpha_v \cdot F$ verloren (F = Austrittsfläche). Der Quotient aus dieser Grösse und aus dem gesamten Zählvolumen $V = F \cdot L$ (L ist die Kammerdimension rechtwinklig zu F) ist offensichtlich dem relativen Zählverlust $\frac{\Delta z_\nu}{z_\nu}$ im ν -ten Kanal gleich. Diese Korrektur $\Delta z_\nu = z_\nu(R(E_v) \cdot \cos \alpha_v / L)$ wird an allen Messungen angebracht und ist nie grösser als 9 %.

3.3. *Gasfüllung der Kammer.* Das Kammergas enthält 48 % Helium, 50 % Argon und 2 % Verunreinigungen, die im wesentlichen aus Stickstoff bestehen. Der Stickstoffgehalt lässt sich aus der Anzahl der registrierten Reaktionen $N^{14}(n, p)C^{14}$ und $N^{14}(n, \alpha)B^{11}$ abschätzen, da die Protonen und α -Teilchen im 50. Kanal gezählt werden. Um den Argonanteil am Rückstosspektrum festzustellen, wird bei der Neutronenenergie 3,57 MeV das Spektrum mit einer Kammerfüllung von 3 ata Argon gemessen. Der vom Stickstoff herrührende Anteil wird auf Grund früherer Messungen²⁹⁾³⁰⁾ korrigiert.

Alle diese Korrekturen fallen in das Gebiet mit $\cos \vartheta$ -Werten grösser als $+0,5$. Darum wird bei allen Messungen das Rückstoßspektrum nur bis zu Werten berücksichtigt, die unterhalb von $\cos \vartheta = -0,5$ liegen.

3.4. Statistische Fehler. Die Messung differentieller Streuquerschnitte mit Ionensammlung bedingt eine kleine Zählgeschwindigkeit und damit eine lange Messdauer. Bei der Bildung mehrerer Differenzen von normierten Grössen wie in unserem Falle sind merkliche Zählverluste unzulässig. Da der Verlauf des Rückstoßspektrums glatt ist, kann auf grosse Stosszahlen in den einzelnen Kanälen verzichtet werden, womit die Messdauer sich in vernünftigen Grenzen hält. Bei den Neutronenenergien 3,57 und 3,67 MeV werden Messkurven bestimmt mit einem statistischen Fehler, der höchstens 6% beträgt. Bei den übrigen Messungen begnügt man sich mit einem maximalen statistischen Fehler von 13%.

4. Messungen und ihre Darstellung durch Streuphasen.

Die Festlegung der Neutronenenergien erfolgt nach den Tabellen von FOWLER und BROLLEY¹⁹⁾. Als Energie der Deuteronen wird diejenige der beschleunigten D^+ -Ionen vermindert um den halben Energieverlust in der D_2O -Target benützt.

4.1. Neutronenenergien im Bereich 3,06–4,09 MeV. Die Messungen in diesem Energiebereich werden mit Neutronen unter null Grad und bei Verwendung des Neutronenkollimators durchgeführt. Da nur eine allmähliche Veränderung der differentiellen Streuquerschnitte in Funktion der Neutronenenergie erwartet wird, genügt es in Abständen von 150–200 keV Neutronenenergie zu messen. Eine Target von 40–90 keV Dicke ist daher zulässig.

4.2. Messungen bei 2,61 und 2,86 MeV Neutronenenergie. Die Neutronen werden hier unter 90° bzw. unter 70° verwendet. Auf die Benützung des Kollimators wird verzichtet. Die Messungen ohne Target erweisen sich in diesen Fällen als überflüssig, da auch bei gesättigter Target das Neutronenspektrum nicht breiter als 60 bzw. 100 keV ist. Dementsprechend ist auch eine relativ dicke Target zulässig.

4.3. Graphische Darstellung der differentiellen Streuquerschnitte. Bei allen Messungen werden Streuneutronen und Randeffect, bei denjenigen unter null Grad überdies die Neutronen ohne Target berücksichtigt. Einzig für die Neutronenenergie 3,57 MeV (Fig. 9) wird ein

Rückstoßspektrum angegeben, bei dem das Spektrum des Argon und des Stickstoffs abgezogen ist. In Fig. 9—17 sind die so korrigierten Messwerte der differentiellen Streuquerschnitte bei neun verschiedenen Neutronenenergien dargestellt. Auf der Ordinate sind

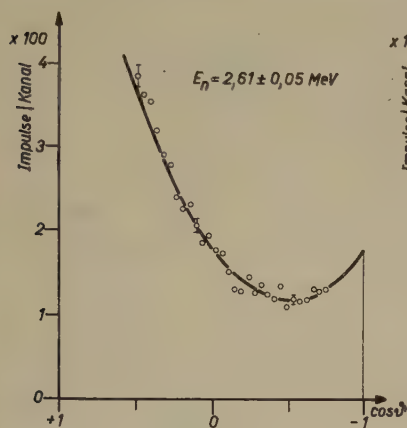


Fig. 10.

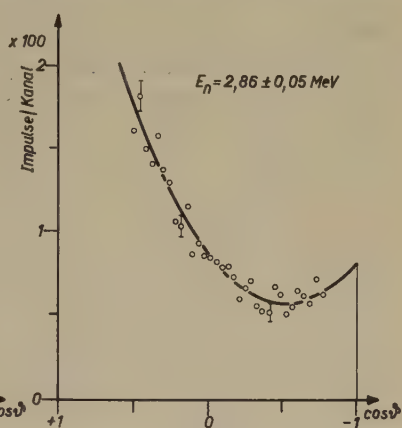


Fig. 11.

Fig. 10—17: $\sigma_{\text{rel}}(\cos \theta)$.

○: Messpunkte; ausgezogene Kurve: nach den Phasen von DODDER und GAMMEL¹³⁾ berechneter Streuquerschnitt.

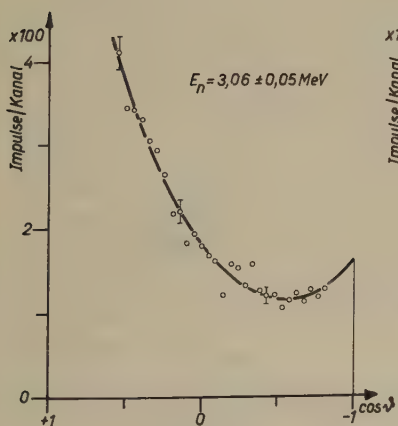


Fig. 12.

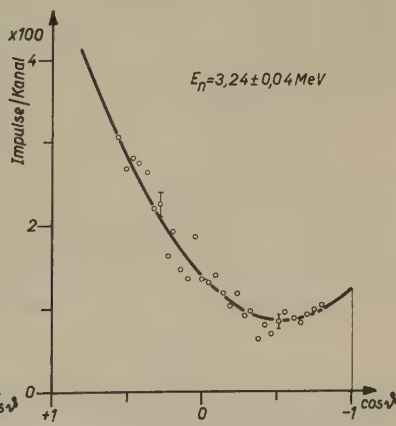


Fig. 13.

die Stosszahlen pro Kanal linear aufgetragen. Die Abszisse trägt die \cos -Werte des Streuwinkels im Schwerpunktsystem. Für einige Messpunkte sind als Beispiel die statistischen Fehler eingetragen. Bei 3,57 und 3,67 MeV Neutronenenergie ist die Messgenauigkeit

wesentlich besser als in den andern Fällen. Die experimentellen Werte oberhalb $\cos \vartheta = +0,5$ und unterhalb $-0,8$ sind nicht auf-

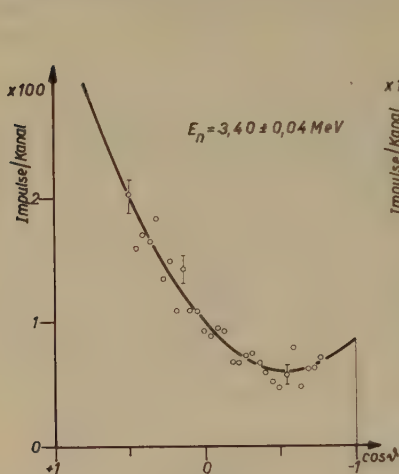


Fig. 14.

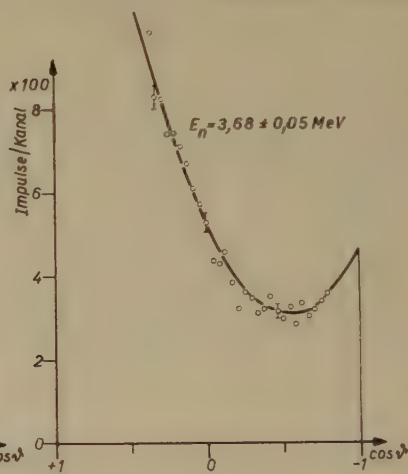


Fig. 15.

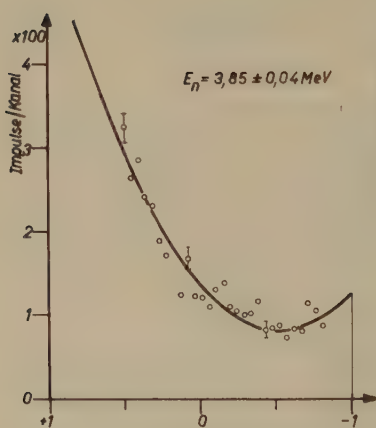


Fig. 16.

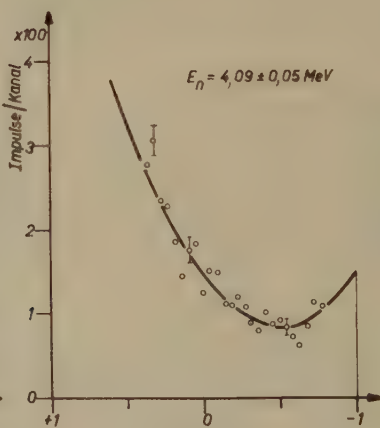


Fig. 17.

gezeichnet, da sie durch den Argonuntergrund bzw. durch das Rauschen verfälscht sind.

Die ausgezogenen Kurven sind die nach den Phasen von DODDER und GAMMEL¹³⁾ berechneten Streuquerschnitte.

4.4. Darstellung der Messungen mit Hilfe der Streuphasen von DODDER und GAMMEL. F. BLOCH³¹⁾ hat gezeigt, dass differentielle

Streuquerschnitte durch Streuphasen dargestellt werden können. Die vorliegenden Messungen lassen sich durch die Streuphasen, die von DODDER und GAMMEL¹³⁾ aus der p -Helium-Streuung berechnet wurden und in den Arbeiten von SEAGRAVE⁹⁾ und E. V. d. SPUY²⁾ graphisch dargestellt sind, ausgezeichnet wiedergeben. Zudem wird durch diese Phasen auch der totale Streuquerschnitt, den BASHKIN, MOORING und PETREE³²⁾ und HUGHES und HARVEY³³⁾ gemessen haben, gut dargestellt. Eine Anpassung der Phasen von DODDER und GAMMEL an unsere Messwerte erweist sich deshalb als unnötig.

Die Abweichungen unserer Ergebnisse gegenüber denjenigen von HUBER und BALDINGER⁸⁾ und gegenüber dem Querschnittsverlauf bei $E_n = 2,61$ MeV, wie ihn SEAGRAVE⁹⁾ gemessen hat, scheinen auf eine ungenügende Berücksichtigung des Neutronenuntergrundes zurückführbar zu sein. Mit den übrigen Messungen von SEAGRAVE und denjenigen von ADAIR⁷⁾ sind die vorliegenden Ergebnisse in guter Übereinstimmung. Adairs Streuquerschnitte wurden neuerdings von CLEMENTEL und VILLI³⁴⁾ analysiert. Ihre Streuphasen stimmen mit denjenigen von DODDER und GAMMEL praktisch überein, im Gegensatz zu den von ADAIR selbst publizierten.

5. Diskussion.

Die Übereinstimmung der vorliegenden Messungen mit den Voraussagen auf Grund der p -Helium-Streuung zeigt erneut die Gleichheit zwischen der p - p - und der n - n -Wechselwirkung bezüglich der Kernkräfte. Daraus folgt, dass auch Spiegelkerne unter diesem Gesichtspunkt identisch sind, was schon aus andern Ergebnissen hervorgeht.

Unsere Streumessungen lassen keine Aussagen über die D -Phasen zu, da es möglich ist, den Verlauf der Streuquerschnitte innerhalb der Messgenauigkeit mit den S - und P -Phasen allein darzustellen. Um die D -Phasen in die Diskussion miteinzubeziehen, ist es notwendig, die Streumessungen bis zu wesentlich höheren Energien auszudehnen^{9) 35) 36)}.

Für die Planung und die Mithilfe beim Bau des Impulsspektrographen sei den Herren Prof. Dr. E. BALDINGER, Dr. T. HÜRLIMANN sowie Herrn ABT, bester Dank ausgesprochen. Die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit verdanken wir der Schweizerischen Kommission für Atomforschung.

Literaturverzeichnis.

- 1) B. H. BRANDSEN, J. S. C. MCKEE, *Phil. Mag.* **45**, 869 (1954) *et al.*
- 2) E. v. d. SPUY, *Nucl. Phys.* **1**, 381 (1956).
- 3) E. BALDINGER, P. HUBER und H. STAUB, *Helv. Phys. Acta* **11**, 245 (1938).
- 4) H. H. BARSCHALL und M. H. KANNER, *Phys. Rev.* **58**, 590 (1940).
- 5) H. STAUB und H. TATEL, *Phys. Rev.* **57**, 936 (1940).
- 6) T. A. HALL und P. A. KOONTZ, *Phys. Rev.* **72**, 196 (1947).
- 7) R. K. ADAIR, *Phys. Rev.* **86**, 155 (1952).
- 8) P. HUBER und E. BALDINGER, *Helv. Phys. Acta* **25**, 435 (1952).
- 9) J. D. SEAGRAVE, *Phys. Rev.* **92**, 1222 (1953).
- 10) G. FREIER, E. LAMPI, W. SLEATOR und J. H. WILLIAMS, *Phys. Rev.* **75**, 1345 (1949).
- 11) T. M. PUTNAM, University of California Radiation Laboratory Report UCRL-1447, unveröffentlicht.
- 12) W. E. KREGER, R. O. KERMAN und W. K. JENTSCHKE, *Phys. Rev.* **86**, 593 (1952).
- 13) D. C. DODDER und J. L. GAMMEL, *Phys. Rev.* **88**, 520 (1952).
- 14) E. BALDINGER, P. HUBER und W. G. PROCTOR, *Helv. Phys. Acta* **25**, 142 (1952).
- 15) R. BUDDE und P. HUBER, *Helv. Phys. Acta* **28**, 49 (1955).
- 16) W. STETTER und W. BOTHE, *Zeitschr. f. Nat.forschung* **6a**, 61 (1951).
- 17) H. BICHSEL, W. HÄLG, P. HUBER und A. STEBLER, *Helv. Phys. Acta* **25**, 119 (1952).
- 18) E. BAUMGARTNER und P. HUBER, *Helv. Phys. Acta* **26**, 545 (1953).
- 19) J. L. FOWLER und J. E. BROLLEY, *Rev. Mod. Phys.* **28**, 103 (1956).
- 20) D. H. WILKINSON, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **46**, 508 (1950).
- 21) E. BALDINGER und R. CASALE, *Helv. Phys. Acta* **21**, 172 (1948).
- 22) E. BALDINGER und W. HAEBERLI, *Erg. Ex. Natw.* **27**, 249 (1953).
- 23) E. GATTI, *Nuovo Cim.* **7**, 655 (1950).
- 24) E. BREITENBERGER, *Phil. Mag.* **44**, 987 (1953).
- 25) W. F. HORNYAK, *Rev. Sci. Instr.* **23**, 264 (1952).
- 26) J. SEITZ und P. HUBER, *Helv. Phys. Acta* **28**, 227 (1955).
- 27) R. BUDDE und P. HUBER, *Helv. Phys. Acta* **25**, 459 (1952).
- 28) T. HÜRLIMANN und P. HUBER, *Helv. Phys. Acta* **28**, 33 (1956).
- 29) P. HUBER und H. R. STRIEBEL, *Helv. Phys. Acta* **27**, 157 (1954).
- 30) J. L. FOWLER und C. H. JOHNSON, *Phys. Rev.* **98**, 728 (1955).
- 31) F. BLOCH, *Phys. Rev.* **58**, 829 (1940).
- 32) S. BASHKIN, F. P. MOORING und B. PETREE, *Phys. Rev.* **82**, 378 (1951).
- 33) D. J. HUGHES und J. A. HARVEY, *Neutr. Cross Sect., Brookh. Nat. Lab., Upton, N. Y.*, 1. Juli 1955, p. 63.
- 34) F. CLEMENTEL und C. VILLI, *Nuovo Cim.* **10**, 1121 (1955).
- 35) C. SCHWARTZ, *Phys. Rev.* **86**, 73 (1952).
- 36) P. TANNENWALD, *Phys. Rev.* **89**, 508 (1953).

A Note on Electromagnetic Flowmeters of Rectangular Cross-Section

by H. W. Holdaway

(N. S. W. University of Technology, Sydney, Australia.)

(13. IX. 1956.)

Summary. This paper is intended to supplement that of THÜRLEMANN [H. P. A. 28, 483 (1955)]. It is demonstrated that, for two-dimensional flow distributions in a conduit subject to a uniform transverse magnetic field, the e. m. f. generated between two opposite conducting faces of the rectangular cross-section is proportional to the true average velocity of flow, *irrespective of the nature of the two dimensional distribution*. The form of analysis employed permits an examination also of the effect of internal resistance of the unit when connected to an external measuring circuit.

The most obvious advantage of a rectangular cross-section for an electromagnetic flowmeter is that the geometry is well adapted to use with practical magnet structures, and that within certain limits it permits a reduction in the spacing of pole faces and an increase in electrode spacing, resulting in somewhat higher induced e. m. f.'s for a given cross-sectional area and mean velocity of flow.

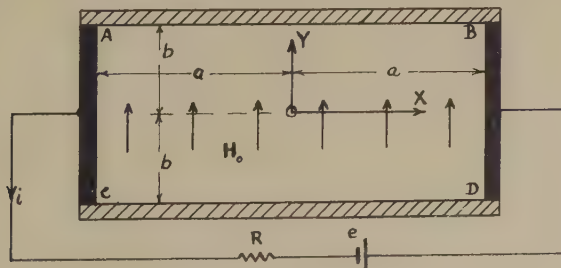


Fig. 1.
Flowmeter Cross-Section (Schematic).

However, as the following analysis shows, the rectangular cross-section leads to an induced e. m. f. which is proportional to the true mean velocity of flow (or total discharge) in the case of an established flow regime in a uniform magnetic field.

It is assumed that the magnetic field H_0 is uniform and in vector notation is equal to $H_0 \hat{j}$, where \hat{j} is the unit vector parallel to the Y axis. The fluid velocity v may be distributed in any arbitrary manner over the cross-section, but is assumed to be parallel to the Z axis and can be written $\bar{v} = v \hat{k}$, where \hat{k} is a unit vector upwards in Fig. 1 and V is independent of Z . Two opposite sides of the cross-section are conducting and two insulating, as shown in Fig. 1.

The equations applicable to steady state conditions are (in electromagnetic units)

$$\bar{\nabla}^2 U = \bar{H}_0 \cdot \text{curl } \bar{v} = -H_0 \frac{\partial v}{\partial x} \quad (1)$$

whilst at the boundaries of the cross-section the current density is

$$\bar{J} = \sigma \bar{E} = -\sigma \bar{\nabla} U. \quad (2)$$

(Here \bar{E} is electric intensity, U the electric potential, σ the specific conductivity of the fluid, all in electromagnetic units.)

Therefore the current leaving the fluid at a conducting face is, per unit length of flowmeter,

$$\int \bar{J} \cdot \bar{n} ds = -\sigma \int \frac{\partial U}{\partial n} ds \quad (3)$$

where ds is an element of the perimeter of the cross-section. Thus if l is the length of the measuring section of the flowmeter and i the external current,

$$\int \frac{\partial U}{\partial n} ds = \pm \frac{i}{l\sigma} \quad (4)$$

at a conducting face.

We now apply the 2-dimensional Green's Theorem

$$\int V \frac{\partial U}{\partial n} ds - \int U \frac{\partial V}{\partial n} ds = \iint (V \bar{\nabla}^2 U - U \bar{\nabla}^2 V) dx dy \quad (5)$$

and chose $V = x$, so that $\bar{\nabla}^2 V$ vanishes identically. On the surface AC of Fig. 1.

$$\frac{\partial V}{\partial n} = -\frac{\partial V}{\partial x} = -1, \quad V = -a, \quad U = U_A. \quad (6)$$

On the surface BD

$$\frac{\partial V}{\partial n} = \frac{\partial V}{\partial x} = 1, \quad V = a, \quad U = U_B. \quad (7)$$

On surfaces AB and CD

$$\frac{\partial V}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial n} = 0. \quad (8)$$

Substituting from equations (1), (6), (7) and (8) into equation (5) we obtain

$$-\int_{AB} a \frac{\partial U}{\partial n ds} + \int_{BD} a \frac{\partial U}{\partial n ds} + 2b(U_A - U_B) = -H_0 \int \int x \frac{\partial v}{\partial x} dx dy = +H_0 \int \int v dx dy. \quad (9)$$

The integral on the right hand side of equation (9) takes the form shown since $v = 0$ at all boundary surfaces. It can be expressed as

$$H_0 \int \int v dx dy = H_0 v_m A = H_0 Q \quad (10)$$

where $A = 4ab$ is the cross-sectional area of the flowmeter, v_m is the true mean velocity and $Q = v_m A$ is the total flow or discharge.

For zero external current, equations (9) and (10) lead to the result

$$U_A - U_B = \frac{H_0 Q}{2b} = 2a H_0 v_m \quad (11)$$

and thus the potential difference is equal to that induced in a conductor of length equal to the electrode spacing, travelling across the field at the true mean velocity of the fluid.

If there is an external current i (we temporarily generalise by including an external battery of e. m. f. „ e “) and the series resistance is R , then

$$i = \frac{U_A - U_B + e}{R}. \quad (12)$$

On substituting from equation (4) into equation (9), the latter now reduces to

$$\left(\frac{ai}{l\sigma} + \frac{ai}{l\sigma} \right) + 2b(U_A - U_B) = H_0 Q \quad (13)$$

Combining equations (12) and (13) there results

$$(U_A - U_B) \left(1 + \frac{a}{Rb l \sigma} \right) + \frac{ea}{Rb l \sigma} = \frac{H_0 Q}{2b}. \quad (14)$$

Putting either $Q = 0$ or $H_0 = 0$ it is easily shown that the effective internal resistance of the flowmeter is

$$R_e = \frac{a}{bl\sigma}. \quad (15)$$

Thus finally after putting $e = 0$

$$U_A - U_B = \frac{H_0 Q}{2b} \left(\frac{R}{R + R_e} \right) = 2a H_0 v_m \left(\frac{R}{R + R_e} \right). \quad (16)$$

Equation (16) reduces to equation (11) when $R \gg R_e$. Equations (15) and (16) indicate the desirable magnitude of external resistance, or equation (13) the limiting magnitude of current for any desired degree of approximation to the ideal equation (11). In practice the maximum current may be restricted by other factors not considered here, such as current density limits needed to minimise polarisation effects or to ensure a close approach to ideal behaviour with reversible electrode systems.

High Resolution Proton Magnetic Resonance in Water and the Concept of Hydrogen Bonding

by **Richard A. Ogg**

Physikalische Anstalt der Universität Basel.

(14. III. 1957)

The proton magnetic resonance spectrum of liquid water is commonly employed as a reference standard for high resolution proton resonance spectra in other compounds. The development of a thermally insulated "head" containing the transmitter and receiver coils has made possible the study of proton resonance in gaseous water. A liquid water sample of quantity corresponding to about ten atmospheres pressure when vaporized was contained in the conventional slender Pyrex glass tube, previously evacuated and sealed off. The sample tube was heated in an electric furnace to cause complete volatilization of the liquid and was then rapidly transferred to the Dewar vessel insert of a thirty megacycle nuclear magnetic resonance spectrometer. The signal to noise ratio was adequate to demonstrate an appreciable line breadth (of the order of five cycles per second) for the proton resonance. Most interesting was the displacement relative to liquid water. The average of fifteen measurements yielded a figure of 150 cycles per second, the proton resonance in the vapor state falling at the higher magnetic field.

The author had previously demonstrated*) a similar effect in the case of gaseous and liquid ammonia, the proton resonance in the gas falling at higher magnetic field, with a displacement of some 50 cycles per second at a frequency of 30 megacycles. The explanation offered for the present results is precisely that previously proposed, namely that so-called "Hydrogen bonding" is merely close classical electrostatic interaction between molecular electric dipoles. The considerably greater effect observed for water is due to the fact that the permanent electric dipole moment of water molecules is considerably greater than that of ammonia.

*) R. A. Ogg, Jr., J. Chem. Physics, **22**, 560 (1954).

It should be noticed that the 150 cycles per second shift observed for a simple phase transition is greater than the usual magnitudes of "chemical shift" associated with differences in chemical structure. For purpose of relating nuclear magnetic resonance spectra to molecular structure, the vapor state is ideal. In the accompanying letter by Mr. P. DIEHL, it is seen, that the widely held concepts about the "classical" case of ethyl alcohol are due to the previous restriction of the experimental studies of the proton magnetic resonance spectrum to the pure liquid. The above results with water would suggest that (in comparison with the vapor) the spectrum is strongly distorted by electrostatic interaction in the pure liquid. This appears to be in fact the case. The author wishes to acknowledge the assistance of Dr. J. SHOOLERY of Varian Associates, Palo Alto, California, in the experimental work. Financial support of the Research Corporation and of the National Science Foundation is gratefully acknowledged.

Elektrostatisch induzierte Verschiebung von kernmagnetischen Protonenresonanzlinien in verdünnten polaren Flüssigkeiten

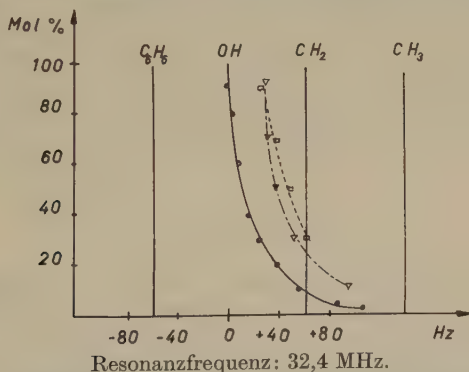
von P. Diehl

Physikalische Anstalt der Universität Basel.

14. III. 1957)

Aus der Literatur¹⁾ ist bekannt, dass die Protonenresonanzlinien in NH_3 und H_2O zwischen flüssigem und gasförmigem Zustand eine Frequenzverschiebung erfahren. Diese kann vereinfacht als Änderung der Ladungsdichte gedeutet werden. In diesen Fällen ist die Ladungsdichte in der Umgebung eines Protons im gasförmigen Zustand höher.

Um die Schwierigkeiten einer Messung im gasförmigen Zustand zu umgehen, wurden verschiedene polare Flüssigkeiten progressiv mit nicht polaren verdünnt und ihre Spektren untersucht.



- Resonanzfrequenz: 32,4 MHz.
- Verschiebung der OH-Resonanz in C_6H_6 — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ -Mischung.
 - - - - Verschiebung der OH-Resonanz in C_6H_6 — CH_3OH -Mischung.
 - Verschiebung der H_2O -Resonanz in Dioxan- H_2O -Mischung.

Daraus ergeben sich die folgenden Resultate:

a) Mit abnehmender Konzentration der Dipolflüssigkeit verschiebt sich die Protonenlinie der OH-Gruppe. Die Ladungsdichte in der Umgebung dieser Protonen nimmt zu. Für die Vorstellung

¹⁾ R. A. Ogg, jr., J. chem. Phys. **22**, 560 (1954).

der Wasserstoffbrücke folgt daraus, dass ein Proton, das eine solche Brücke bildet, sich in einer kleineren Ladungsdichte befindet als ein ungestörtes. Mit zunehmender Verdünnung wird die gegenseitige elektrostatische Beeinflussung der Dipole schwächer, und wir können in unendlicher Verdünnung den ungestörten Zustand annähern.

b) Das Kernresonanzspektrum von Aethylalkohol weist in stark verdünnter Lösung nicht die gewohnte Linienreihenfolge $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ auf. Die Ladungsdichte in der Umgebung des OH-Protons wird sogar höher als diejenige in der Umgebung der CH_2 -Protonen. Die Lage der OH-Linie im reinen Alkohol darf nicht durch die grosse Elektronegativität von O gedeutet werden, sondern ist bedingt durch eine elektrostatisch induzierte Ladungsverschiebung.

Weitere Messungen sind im Gang. Es zeigt sich ein Zusammenhang zwischen den gemessenen Dipolmomenten solcher Mischungen²⁾ und der Frequenzverschiebung des Kernresonanzsignales. Eine ausführliche Arbeit wird später publiziert werden.

Für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Messungen bin ich Herrn Prof. Dr. P. HUBER zu grossem Dank verpflichtet. Die vorliegende Arbeit wurde durch finanziellen Beitrag des schweizerischen Nationalfonds ermöglicht.

²⁾ R. MECKE und A. REUTER, Z. f. Natf. **4**, 368 (1949).

Quasichemical Equilibrium Approach to Superconductivity

by M. R. Schafroth, S. T. Butler, and J. M. Blatt*)

The F.B.S. Falkiner Nuclear Research and Adolph Basser Computing Laboratories
School of Physics, The University of Sydney, Sydney, N. S. W. Australia.**)

(16. X. 1956.)

Abstract. A new approximation method for the partition function of a system of interacting Fermi particles is proposed. It consists in neglecting all dynamical correlations between more than pairs of particles, including however all statistical correlations. It is shown that this approximation is valid in the following two cases: (i) In a dilute gas of atoms capable of forming diatomic molecules one gets the thermodynamical theory of chemical equilibrium. (ii) For the electron gas in metals one gets an extension of the free-electron theory which takes into account the interactions to a first approximation. The validity of the approximation in this case is dependent on the quenching effect of the Pauli principle which forbids most scattering processes between electrons. The quenching of the dynamical correlation by the Pauli principle follows automatically from the theory. In both cases (i) and (ii) one finds that the thermodynamical properties of the system are given in the form of a chemical equilibrium between the fermions ("atoms") and diatomic "(pseudo-) molecules", the latter obeying Bose-statistics. They can, under certain conditions, undergo a Bose-Einstein condensation and, in case (ii), thereby produce a transition to a superconducting state. This depends on the properties of the correlation and is not followed in detail here. It is, however, shown qualitatively that the interaction of electrons through the phonon field should have the features required for such a transition.

1. Introduction.

It has been pointed out previously¹⁾ that an explanation of the phenomenon of superconductivity in metals might be found in terms of the Bose-gas model²⁾ by assuming a resonance in the scattering of electrons in the metal. As a provisional approach to the problem, it was then assumed that such a resonance could be treated like a bound state with negative binding energy, and chemical equilibrium between free electrons and these resonant states was then assumed. This provisional approach suffered from several defects, some of

*) The greater part of this work was done independently by the authors during a stay of M. R. S. at the Institute for Advanced Study in Princeton.

**) Also supported by the Nuclear Research Foundation within the University of Sydney.

which will be discussed later in this section, and no quantitative agreement with experiment could be reached. Still, the trend of the results was encouraging enough to warrant a further investigation of the question. It is the purpose of this paper to develop a new systematic approximation procedure for the partition function of a system of interacting particles which is especially suited for our purpose.

The approach we propose is essentially a quantum mechanical' generalization of the Ursell method³). Its basis is to study the correlations between the particles in the system. Such correlations are produced partly by the interaction ("dynamical correlations"), partly by the statistics of the particles ("statistical correlations"). These two kinds of correlations have to be carefully sorted out. The statistical correlations will always be taken into account exactly, since we want to study systems at low temperatures. Approximations are made on the dynamical correlations. They can be classified in a standard fashion into pair-correlations, triplet-, quadruplet-, and higher, correlations. Our approximation method consists in taking these types of correlations successively into account.

The zero-order approximation in this procedure is given by *Assumption 0*: *All dynamical correlations are neglected*. For the case of the electron gas of metals, the zero-order approximation is the free-electron theory of metals, which is known to work very well.

The first-order approximation is given by *Assumption I*: *All triplet- (and higher) dynamical correlations can be neglected; pair-correlations are taken into account exactly*. In a similar way, higher order approximations can be set up by taking into account even higher correlations; we shall not do so in this paper, but restrict ourselves to the study of the first-order approximation which we shall call the "*quasichemical equilibrium approximation*". The reason for this name will soon be seen.

Obviously, assumption I contains assumption 0 as a special case, and one would, therefore, expect that for all systems for which assumption 0 gives a good approximation, assumption I will give a consistent extension of this approximation. We shall apply our procedure to two cases:

(i) True chemical equilibrium between atoms and diatomic molecules in perfect gases. In this case, the quasichemical approximation yields the thermodynamical theory of chemical equilibrium (hence the name). This case serves as a useful test case for the theory.

(ii) The electron gas in metals. In this case, the quasichemical approximation is a systematic extension of the free-electron theory

of metals which allows correlations between electrons to be taken into account in a systematic way. This seems to be the appropriate formulation of the provisional approach in ref. ¹); one sees that the concept of "resonance" no longer explicitly enters the theory. At the same time, the quasichemical equilibrium approximation fulfills the requirement stated by PEIERLS⁴) in his criticism of the Fröhlich-Bardeen theory⁵) of superconductivity. PEIERLS says: "To take such terms" (namely non-diagonal terms in the electron-electron interaction due to the lattice vibrations) "into account one would, however, have to start from a wave function which allows for correlations between the electrons". This is exactly what the quasichemical approximation achieves.

Of course, the remarks made above are not in themselves sufficient to justify the applicability of the quasichemical equilibrium approximation to either case (i) or (ii). A more detailed discussion is contained in section 5, where criteria for the validity of the approximation are set up. An important role in these considerations will be played, for the case of the electron gas, by the "quenching" of the correlation by the Pauli principle. When the electron gas is highly degenerate, one expects the Pauli principle to have a strong influence on the "pseudomolecules", i.e. on the correlated pairs. In terms of scattering, one would expect only those scattering events to be allowed whose final states are not already occupied by free electrons. In a self-consistent way one might try replacing the dynamical correlation function between two free-particle states k_1 and k_2 , $\beta(k_1, k_2)$, by a "quenched" correlation function $\tilde{\beta}(k_1, k_2)$ designed to take this effect into account:

$$\tilde{\beta}(k_1, k_2) = (1 - n(k_1)) \beta(k_1, k_2) (1 - n(k_2)) \quad (1.1)$$

where

$$n(k) = \frac{1}{e^{\alpha(\epsilon(k) - \mu)} + 1} \quad (1.2)$$

is the Fermi distribution of the free atoms. Our treatment which, as mentioned, takes statistical correlations into account exactly, includes an exact treatment of this effect, without any self-consistency arguments, and the result turns out to be exactly the guess (1.1).

The importance of this effect for the discussion of the validity of the quasichemical approximation can be understood qualitatively in terms of the provisional approach of ref. ¹). In order for such an approach, in which a resonance is treated like a bound state, to be even approximately valid, one would have to postulate that the

width of the resonance be very small. Furthermore, in order not to get any room-temperature superconductors, the resonance would have to be confined to a small neighbourhood of the Fermi surface. Both these conditions would be very hard to fulfill, were it not for the quenching. Since the scattering phases will be largely quenched within the Fermi sphere, they will rise abruptly from zero to their unquenched value over the Fermi surface region. Such an abrupt rise of the phases corresponds to a resonance in the quenched scattering, and the position of this resonance is confined to the Fermi surface region. This argument indicates that strong quenching will be favourable to the quasichemical equilibrium approximation: this is borne out by the later discussion. For the case of Bose particles, the quenching would have the opposite effect, and the quasichemical equilibrium approximation does not, therefore, appear to be useful there except in the relatively trivial case of true chemical equilibrium.

These remarks may suffice at present to justify the quasichemical approximation method. In sections 2-4 we carry through our programme without worrying about the applicability of the method; section 2 contains the simple case of Boltzmann statistics, sections 3 and 4 are devoted to the general case of particles obeying Fermi statistics. In section 5 we discuss some relevant properties of the pair-correlation and set up criteria for the validity of the quasichemical approximation method. Section 6 contains the application to the case of true chemical equilibrium; the thermodynamical theory of chemical equilibrium is derived and justified directly from statistical mechanics. In section 7, finally, we shall consider the application to the case of electrons in metals. It is shown that the criteria set up in section 5 are fulfilled, so that the quasichemical equilibrium approximation indeed furnishes a consistent extension of the free electron-theory of metals. The thermodynamical properties of the electron gas are then given by an expression which can be interpreted as stemming from the formation of "pseudomolecules" consisting of two electrons, in chemical equilibrium with the gas of free electrons. If the pair-correlation between electrons has certain special properties, those pseudomolecules can undergo a Bose-Einstein condensation and, thereby, produce a transition to a superconducting state. The special properties needed for this behaviour are just those which one would expect if the pair-correlation is produced by the intermediary of the sound waves in the lattice⁵). The pair-correlation due to this effect (in combination with the screened Coulomb repulsion) is, at present, not known. It will, however, be

established that under some reasonable assumptions about this correlation many of the equilibrium features of superconductivity can be understood.

In Appendix I, for convenience, we briefly recall the thermodynamical theory of chemical equilibrium in perfect gases. Appendix II contains the justification for an approximation made in section 4. Appendix III gives a simple semi-classical treatment of the "two-particle U -matrix" which sheds some additional light on the results of section 5.

2. The Boltzmann Case.

In this section we are going to develop our programme for the case of particles, called "atoms", obeying Boltzmann statistics. We consider a system of N identical atoms of mass m enclosed in a volume V . The free energy $F_N(V, T)$ is given by the partition function

$$e^{-\alpha F_N} = \frac{1}{N!} \text{Trace } (e^{-\alpha H_N}) \quad (2.1)$$

where H_N is the Hamiltonian for N atoms, $\alpha = 1/kT$. We evaluate the trace in the representation in which the momenta of the atoms are diagonal. (For simplicity, we restrict ourselves in this section to spinless particles; inclusion of the spin leads to no new aspects.) The partition function now becomes

$$e^{-\alpha F_N} = \frac{1}{N!} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N} \langle \vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N | e^{-\alpha H_N} | \vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N \rangle. \quad (2.2)$$

The sum extends over all momenta independently for each \vec{k}_i .

We now define U -functions³⁾ and correlation functions:

(i) The "one-particle U -function" is the Boltzmann factor for a free atom:

$$U_1(\vec{k}) = \langle \vec{k} | e^{-\alpha H_1} | \vec{k} \rangle = e^{-\alpha \varepsilon(\vec{k})} \quad (2.3)$$

where

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}. \quad (2.4)$$

(ii) The "two-particle U -function" $U_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ is defined by

$$U_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \langle \vec{k}_1, \vec{k}_2 | e^{-\alpha H_2} | \vec{k}_1, \vec{k}_2 \rangle - U_1(\vec{k}_1) U_1(\vec{k}_2). \quad (2.3')$$

(iii) The higher U -functions are to be defined similarly in a recursive way. E.g., the three-particle U -function is

$$\begin{aligned} U_3(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3) = & \langle \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3 | e^{-\alpha H_3} | \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3 \rangle - \\ & - [U_1(\vec{k}_1) U_2(\vec{k}_2, \vec{k}_3) + U_1(\vec{k}_2) U_2(\vec{k}_3, \vec{k}_1) + U_1(\vec{k}_3) U_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2)] - \\ & - U_1(\vec{k}_1) U_1(\vec{k}_2) U_1(\vec{k}_3). \end{aligned} \quad (2.3'')$$

The n -particle correlation function, $\beta_n(\vec{k}_1 \dots \vec{k}_n)$, is defined by

$$\beta_n(\vec{k}_1 \dots \vec{k}_n) = \frac{U_n(\vec{k}_1 \dots \vec{k}_n)}{\prod_{i=1}^n U_1(\vec{k}_i)}. \quad (2.5)$$

Vanishing of β_n is equivalent to vanishing of U_n . Our fundamental assumption is:

Assumption I: All correlation functions β_n with $n \geq 3$, i.e. all functions U_n with $n \geq 3$, will be replaced by zero.

Using this, the matrix element in (2.2) can be reduced to sums of products of $U_1(\vec{k})$ and $U_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$, and by rearranging terms we get

$$e^{-\alpha F_N} = \frac{1}{N!} \sum_{N_2} \frac{N!}{2^{N_2} (N - 2N_2)!} \cdot \frac{2^{N_2}}{N_2!} \times \\ \times \sum_{\vec{k}_1 \dots \vec{k}_N} U_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \dots U_2(\vec{k}_{2N_2-1}, \vec{k}_{2N_2}) U_1(\vec{k}_{2N_2+1}) \dots U_1(\vec{k}_N). \quad (2.6)$$

The combinatorial factors in (2.6) are determined as follows:

(a) There are $N!/2^{N_2} (N - 2N_2)!$ ways of choosing the $k - s$ which are to be attached to a $U_1(\vec{k})$;

(b) The $2N_2$ momenta \vec{k} which go into $U_2 - s$ can be paired in $2^{N_2} (2N_2 - 1)(2N_2 - 3) \dots 5 \cdot 3 \cdot 1 = 2^{N_2} N_2!$ ways. (One has to bear in mind here that since we are dealing with Boltzmann atoms, $U(\vec{k}, \vec{k}')$ is not symmetrical in (\vec{k}, \vec{k}') . We shall return to this point later in this section.)

Going over to the grand canonical ensemble by

$$e^{-\alpha \Omega} = \sum z^N e^{-\alpha F_N} \quad (2.7)$$

with

$$z = e^{\alpha \mu} \quad (2.8)$$

where μ is the chemical potential, z the "activity", we get

$$e^{-\alpha \Omega} = \sum_N \sum_{N_2} \frac{z^N}{N_2! (N - 2N_2)!} \sum_{\vec{k}_1 \dots \vec{k}_N} U_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \dots U_2(\vec{k}_{2N_2-1}, \vec{k}_{2N_2}) \times \\ \times U_1(\vec{k}_{2N_2+1}) \dots U_1(\vec{k}_N) = \sum_{N_1} \sum_{N_2} \frac{z^{N_1+2N_2}}{N_1! N_2!} \times \\ \times \sum_{\vec{k}_1 \dots \vec{k}_{2N_2}} U_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \dots U_2(\vec{k}_{2N_2-1}, \vec{k}_{2N_2}) \sum_{\hat{k}_1 \dots \hat{k}_{N_1}} U_1(\hat{k}_1) \dots U_1(\hat{k}_{N_1}) \quad (2.9)$$

with $N_1 = N - 2N_2$. The last expression splits into two factors, so that

$$\Omega = \Omega_1 + \Omega_2 \quad (2.10)$$

with

$$e^{-\alpha\Omega_1} = \sum_{N_1} \frac{z^{N_1}}{N_1!} \sum_{\widehat{k}_1 \dots \widehat{k}_{N_1}} U_1(\widehat{k}) \dots U(\widehat{k}_{N_1}) \quad (2.11)$$

and

$$e^{-\alpha\Omega_2} = \sum_{N_2} \frac{z^{2N_2}}{N_2!} \sum_{\vec{k}_1 \dots \vec{k}_{2N_2}} U_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \dots U_2(\vec{k}_{2N_2-1}, \vec{k}_{2N_2}). \quad (2.12)$$

Equation (2.10) expresses the chemical equilibrium property (law of partial pressures). Equation (2.11) is the grand canonical partition function for a free gas of atoms. A standard evaluation leads to

$$\Omega_1(\mu) = -kT e^{\alpha\mu} \sum_{\vec{k}} U_1(\vec{k}). \quad (2.13)$$

or, using (2.3')

$$\Omega_1(\mu) = -kT e^{\alpha\mu} \frac{V}{\lambda^3} \quad (2.14)$$

where

$$\lambda = \left[4\pi \frac{\hbar^2}{2m kT} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

is the mean thermal wave length of a particle. Equation (2.12) can be expressed by the second virial coefficient per particle, b . One has⁶⁾

$$\sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} U_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = -\frac{V}{\lambda^6} b. \quad (2.16)$$

The virial coefficient b can be written⁶⁾

$$b = -(\sqrt{2}\lambda)^3 \left\{ \sum_s e^{-\alpha E_s} + \sum_l \frac{2l+1}{\pi} \int_0^\infty dE' e^{-\alpha E'} \frac{d\eta_l(E')}{dE'} \right\} \quad (2.17)$$

where E_s are the energies of the bound states, $\eta_l(E')$ the scattering phase to angular momentum l at energy E' . Inserting this, we get

$$\Omega_2(\mu) = \Omega'_2(\mu) + \Omega''_2(\mu) \quad (2.18)$$

with

$$\Omega'_2(\mu) = -kT e^{2\alpha\mu} \frac{V \cdot 2^{3/2}}{\lambda^3} \sum_s e^{-\alpha E_s} \quad (2.19)$$

$$\Omega''_2(\mu) = -kT e^{2\alpha\mu} \frac{V \cdot 2^{3/2}}{\lambda^3} \sum_l \frac{2l+1}{\pi} \int_0^\infty dE' \frac{d\eta_l}{dE'} e^{-\alpha E'}. \quad (2.20)$$

If there is no appreciable scattering, then $\Omega_2'' = 0$. If then we measure the energy levels E_s from the ground state energy E_0 of the molecule:

$$E'_s = E_s - E_0 \quad (2.21)$$

we can write (2.20) as follows:

$$\Omega_2'(\mu) = -kT e^{\alpha(2\mu - E_0)} \frac{V}{(\lambda/\sqrt{2})^3} \sum_s e^{-\alpha E'_s}. \quad (2.22)$$

This is identical with the grand canonical partition function of a system of Boltzmann particles with mass $2m$ ($\lambda/\sqrt{2}$ is the mean thermal wave length for mass $2m$) with an internal degree of freedom (s) giving rise to energy levels E'_s , and at a chemical potential $2\mu - E_0$. (2.18), therefore, becomes identical with the thermodynamic recipe. (Appendix I, Equation 7.)

Since we have consistently employed Boltzmann statistics, the sum over the internal states (s) of the molecule includes all dynamically possible such states, regardless of their symmetry properties. For actual gases, however, even in the high-temperature region where Boltzmann statistics holds for the translational motion, the symmetry properties are important for the internal wave function. They require that in (2.22) one should take into account only properly symmetrized states. This forbids one out of every two rotational levels. In the limit of temperatures high enough so that kT is large compared to the spacing of rotational levels, this amounts to reducing the sum over s in (2.22) by half. (2.22) should, therefore, be replaced by

$$\Omega_2'(\mu) = -kT e^{\alpha(2\mu - E_0)} \frac{V}{(\lambda/\sqrt{2})^3} \cdot \frac{1}{2} \sum_s e^{-\alpha E'_s}. \quad (2.22')$$

The insertion of this factor $\frac{1}{2}$ is a well-known recipe in Boltzmann statistics; it enables the latter to be applied in a region where it is strictly no longer valid. Our treatment could easily be refined so as to yield the factor $\frac{1}{2}$ automatically, by symmetrizing $U_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$. Since, however, this will automatically be achieved by the general treatment in the later sections, we are not going into this question here.

In the general case when the scattering is not negligible, (2.18/20) furnish the required quasi-chemical equilibrium approximation for

an interacting Boltzmann gas. Defining the number of "molecules", N'_2 , and the number of "pseudomolecules", N''_2 , by

$$\begin{aligned} N'_2 &= -\frac{\partial \Omega'_2}{\partial \mu} \\ N''_2 &= -\frac{\partial \Omega''_2}{\partial \mu} \end{aligned} \quad (2.23)$$

and calling $N'_2 + N''_2 = N_2$, $N_2 = -\partial \Omega_2 / \partial \mu$, the equation of state becomes

$$pV = NkT \left(1 - \frac{N_2}{N}\right) \quad (2.24)$$

where

$$\frac{N_2}{(N - N_2)^2} = \frac{b}{V}. \quad (2.25)$$

This is *not* identical with the virial series up to the second term; it reduces to it for $N_2 \ll N$. For bound states only, (2.25) is, in fact, the law of mass action. For the general case, $N_2 \neq 0$, the discussion of the validity of assumption I in section 5 indicates that for a Boltzmann system, where there is no quenching, assumption I can only be valid as long as $N''_2 \ll N$, and, therefore, the quasi-chemical equilibrium theory (2.18/20) reduces to the virial expansion as far as scattering states are concerned. We are, therefore, not going to discuss the Boltzmann case any further.

3. The Fermi Case: Quenching Factors.

We shall now carry through our programme for the general case of "atoms" obeying the exclusion principle. We attack the problem quite generally, allowing for internal degrees of freedom (spin) of the atoms, and even allowing external fields. The partition function for N interacting atoms then is

$$e^{-\alpha F_N} = \text{Trace} (e^{-\alpha H_N}) \quad (3.1)$$

where H_N is the Hamiltonian for the free-particle system, and the trace is to be extended over completely antisymmetrical states only. In terms of the eigenstates (k) of H_1 for a single particle (3.1) can be written

$$e^{-\alpha F_N} = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \sum_{k \dots k_N} \langle k_1, \dots, k_N | e^{-\alpha H_N} | k'_1, \dots, k'_N \rangle \quad (3.2)$$

where each k_1 runs independently over all single-particle states, and where \sum_P is a summation over all permutations

$$P = (k_1, \dots, k_N)_{k'_1, \dots, k'_N}. \quad (3.3)$$

Instead of the U -functions and correlation functions of section 2 we now have to consider " U -matrices" and "correlation matrices":

(i) "One-particle U -matrix":

$$\langle k_1 | U_1 | k'_1 \rangle \equiv \langle k_1 | e^{-\alpha H_1} | k'_1 \rangle = \delta_{k_1 k'_1} U_1(k_1) \quad (3.4)$$

where

$$U_1(k_1) = e^{-\alpha \epsilon_{k_1}} \quad (3.5)$$

is the Boltzmann factor, and where

$$H_1 |k\rangle = \epsilon_k |k\rangle. \quad (3.5')$$

(ii) "Two-particle U -matrix":

$$\langle k_1 k_2 | U_2 | k'_1 k'_2 \rangle = \langle k_1 k_2 | e^{-\alpha H_2} | k'_1 k'_2 \rangle - \langle k_1 | U_1 | k'_1 \rangle \langle k_2 | U_1 | k'_2 \rangle \quad (3.4')$$

$\langle k_1 k_2 | U_2 | k'_1 k'_2 \rangle$ is not in general diagonal; its diagonal elements are the two-particle U -function of equation (2.3'). The "two-particle correlation matrix" is

$$\langle k_1 k_2 | \beta_2 | k'_1 k'_2 \rangle = \frac{\langle k_1 k_2 | U_2 | k'_1 k'_2 \rangle}{[U_1(k_1) U_1(k_2) U_1(k'_1) U_1(k'_2)]^{1/2}}. \quad (3.6)$$

(iii) The higher U -matrices and correlation matrices can be defined correspondingly; we are not going to do so explicitly, since our basic assumption again is:

Assumption I: All higher U -matrices, and, therefore, all higher correlation matrices can be neglected.

As in section 2, this enables us to express (3.1) in terms of U_1 and U_2 only:

$$\begin{aligned} e^{-F_N} &= \sum_{k_1, \dots, k_N} \sum_P \sum_{N_2} \frac{1}{N!} \frac{N!}{2^{N_2} (N-2N_2)!} \frac{2^{N_2}}{N_2!} (-1)^P \times \\ &\times \langle k_1 k_2 | U_2 | k'_1 k'_2 \rangle \dots \langle k_{2N_2-1} k_{2N_2} | U_2 | k'_{2N_2-1} k'_{2N_2} \rangle \times \\ &\times \langle k_{2N_2+1} | U_1 | k'_{2N_2+1} \rangle \dots \langle k_N | U_1 | k'_N \rangle. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Let us consider herein a term with fixed number N_2 of U_2 -factors and fixed states k_i , and investigate the effect of the various permutations P . First, consider a permutation

$$P' = \left(\begin{matrix} k_1, \dots, k_{2N_2}, k_{2N_2+1}, \dots, k_{i-1}, \overset{*}{k_i}, k_{i+1}, \dots, k_j, \dots, k_N \\ \overset{*}{k'_1}, \dots, \overset{*}{k'_{2N_2}}, \overset{*}{k'_{2N_2+1}}, \dots, \overset{*}{k'_{i-1}}, \underset{*}{k'_i}, \underset{*}{k'_{i+1}}, \dots, \underset{*}{k'_j}, \dots, \underset{*}{k'_N} \end{matrix} \right) \quad (3.8)$$

in which, among other things, two states k_i and k_j belonging to U_1 -s, are interchanged. The contribution from P' can be combined with the one from the permutation P in which this interchange of k_i and k_j has been reversed, other things remaining equal:

$$P = (k_i k_j) \cdot P'$$

where $(k_i k_j)$ is the interchange of k_i and k_j . Since U_1 is diagonal, P' only gives a contribution when $k_i = k_j$; furthermore, $(-1)^P = -(-1)^{P'}$; therefore, the contribution from P' just cancels the contribution from P in case $k_i = k_j$ and is zero for $k_i \neq k_j$. We can, therefore, restrict ourselves in (3.7) to the subclass of permutations P which do not contain any interchange among states belonging to U_1 -factors, provided we restrict the summation over the states appearing in U_1 so that no two of them are equal, i.e. provided we fulfill the requirement of the Pauli principle.

Next, we consider permutations P' leading from a U_2 -factor to a U_1 -factor:

$$\left(\begin{array}{ccccccc} & & * & & & * & \\ k_1, \dots, k_i, \dots, k_{2N_2}, k_{2N_2+1}, \dots, k_j, \dots, k_N \\ * & & * & & & * & \\ k'_1, \dots, k_j, \dots, k_{2N_2}, k'_{2N_2+1}, \dots, k'_i, \dots, k'_N \end{array} \right) \quad (3.10)$$

Again, we can absorb the contribution of P' into the one of

$$P = (k_i k_j) \cdot P'. \quad (3.11)$$

As above, since U_1 is diagonal, P' gives zero contribution unless $k_i = k_j$; if $k_i = k_j$, the contribution of P' just cancels the contribution from P . Therefore, we may drop all the permutations linking U_2 -factors to U_1 -factors, provided we restrict the sum over states in (3.7) in such a way that no k_i ($i = 1, 2, \dots, 2N_2$) may equal any of the k_{2N_2+1}, \dots, k_N .

Using these simplifications, we are now in a position to rewrite (3.7) in a way which allows the system to be separated into atoms and (pseudo-) molecules:

$$\begin{aligned} e^{-\alpha F_N} &= \sum_{N_2} \frac{1}{N_2!(N-2N_2)!} \sum_{P_2} (-1)^{P_2} \times \\ &\times \sum_{k_1 \dots k_{2N_2}} \langle k_1 k_2 | U_2 | k'_1 k'_2 \rangle \dots \langle k_{2N_2-1} k_{2N_2} | U_2 | k'_{2N_2-1} k'_{2N_2} \rangle \times \\ &\times \sum_{k_{2N_2+1} \dots k_N} U_1(k_{2N_2+1}) \dots U_1(k_N). \end{aligned} \quad (3.12)$$

P_2 here runs over all the permutations of the $2N_2$ states k_1, \dots, k_{2N_2} . The dash on the summation over the states k_{2N_2+1}, \dots, k_N indicates that the sum is subject to the limitations: (i) no two k_i ($i = 2N_2 + 1, \dots, N$) are to be equal; (ii) no k_i ($i = 2N_2 + 1, \dots, N$) may assume any of the values k_1, \dots, k_{2N_2} . Going over to the grand canonical ensemble

$$e^{-\alpha\Omega} = \sum_N e^{-\alpha F_N} z^N \quad (3.13)$$

we get, with $N_1 = N - 2N_2$:

$$e^{-\alpha\Omega} = \sum_{N_2} \frac{z^{2N_2}}{N_2!} \sum_{P_2} (-1)^{P_2} \sum_{k_1 \dots k_{2N_2}} \langle k_1 k_2 | U_2 | k'_1 k'_2 \rangle \dots \dots \langle k_{2N_2-1} k_{2N_2} | U_2 | k'_{2N_2-1} k'_{2N_2} \rangle \sum_{N_1} \frac{z^{N_1}}{N_1!} \sum_{\hat{k}_1 \dots \hat{k}_{N_1}} U_1(\hat{k}_1) \dots U(\hat{k}_{N_1}) \quad (3.14)$$

where the \hat{k}_i run over all single-particle states with the exception of the set k_1, \dots, k_{2N_2} , and such that no two \hat{k}_i are identical. The sum

$$e^{-\alpha\Omega_1} = \sum_{N_1} \frac{z^{N_1}}{N_1!} \sum'_{\hat{k}_1 \dots \hat{k}_{N_1}} U_1(\hat{k}_1) \dots U_1(\hat{k}_{N_1}) \quad (3.15)$$

under the above limitations can now easily be performed. It is equal to

$$e^{-\alpha\Omega_1} = \prod_k' [1 + z U_1(k)] \quad (3.16)$$

where k runs over all states with the exception of the set k_1, \dots, k_{2N_2} . We rewrite (3.16) as

$$e^{-\alpha\Omega_1} = \prod_k [1 + z U_1(k)] \cdot \prod_{i=1}^{2N_2} \frac{1}{1 + z U_1(k_i)} \quad (3.17)$$

where k now runs over all single-particle states. The first product in (3.17) is exactly the grand canonical partition function of a free Fermi gas:

$$e^{-\alpha\Omega_F} = \prod_k [1 + z U_1(k)] \quad (3.18)$$

and, therefore (3.14) becomes

$$e^{-\alpha\Omega(\mu)} = e^{-\alpha\Omega_F(\mu)} e^{-\alpha\Omega_M(\mu)} \quad (3.19)$$

with

$$e^{-\alpha\Omega_M(\mu)} = \sum_{N_2} \frac{z^{2N_2}}{N_2!} \sum_{P_2} (-1)^{P_2} \sum_{k_1 \dots k_{2N_2}} \times \times \langle k_1 k_2 | U_2 | k'_1 k'_2 \rangle \dots \langle k_{2N_2-1} k_{2N_2} | U_2 | k'_{2N_2-1} k'_{2N_2} \rangle \cdot \prod_{i=1}^{2N_2} q(k_i) \quad (3.20)$$

where we have put

$$q(k) = 1 - n(k) = \frac{1}{1 + z U_1(k)}. \quad (3.21)$$

$n(k)$ is the Fermi occupation number of state k , and $q(k)$ is, therefore, the quenching factor (1.2). The quenching factors in (3.20) can now be absorbed into the U_2 -matrices. Since the set (k'_1, \dots, k'_{2N_2}) is merely a permutation of the set (k_1, \dots, k_{2N_2}) , we may replace

$$\prod_{i=1}^{2N_2} q(k_i) \quad \text{by} \quad \prod_{i=1}^{2N_2} [q(k_i) q(k'_i)]^{\frac{1}{2}}.$$

Now we define the "quenched" U_2 -matrix \tilde{U}_2 by

$$\langle k_1 k_2 | \tilde{U}_2 | k'_1 k'_2 \rangle \equiv [q(k_1) q(k_2)]^{\frac{1}{2}} \langle k_1 k_2 | U_2 | k'_1 k'_2 \rangle [q(k'_1) q(k'_2)]^{\frac{1}{2}} \quad (3.22)$$

so that U_2 is a hermitian matrix. Equation (3.20) then becomes (dropping the now superfluous subscripts 2):

$$e^{-\alpha \Omega_M(\mu)} = \sum_N \frac{z^{2N}}{N!} \sum_P (-1)^P \sum_{k_1 \dots k_{2N}} \times \\ \times \langle k_1 k_2 | \tilde{U}_2 | k'_2 k'_2 \rangle \dots \langle k_{2N-1} k_{2N} | \tilde{U}_2 | k'_{2N-1} k'_{2N} \rangle \quad (3.23)$$

The chemical equilibrium property now follows from (3.18, 19, 23):

$$\Omega(\mu) = \Omega_F(\mu) + \Omega_M(\mu) \quad (3.24)$$

The grand canonical partition function is the sum of the partition functions of two independent⁷⁾ systems: a free Fermi gas and a system described by Ω_M . The task of evaluating the latter is taken up in section 4.

4. Evaluation of $\Omega_M(\mu)$.

So far, we have shown that, as long as assumption I holds, the gas of interacting Fermi atoms behaves like a free Fermi gas in chemical equilibrium with another independent system which is determined by the "quenched" \tilde{U}_2 -matrix only. We now proceed to evaluate the partition function of the latter system as given by (3.23). We follow as closely as possible the "cycle integral" treatment of the perfect Bose gas⁸⁾ which in the k -representation runs as follows:

For a perfect Bose gas, the grand canonical partition function is

$$e^{-\alpha \Omega_B} = \sum_N \frac{z^N}{N!} \sum_P \sum_{k_1 \dots k_N} \langle k_1 | U_1 | k'_1 \rangle \dots \langle k_N | U_1 | k'_N \rangle \quad (4.1)$$

where $P = \langle k \rangle$ runs over all permutations. Decomposing P into cycles, the product of N factors U_1 splits in the same way into "cycle-products" of the type

$$\langle k_{i_1} | U_1 | k_{i_2} \rangle \langle k_{i_2} | U_1 | k_{i_3} \rangle \dots \langle k_{i_{l-1}} | U_1 | k_{i_l} \rangle \langle k_{i_l} | U_1 | k_{i_1} \rangle \quad (4.2)$$

The important property here is that such a cycle product contains with every k_i also the permuted one $k'_i = k_j$, so that there are no "links" between cycles. Now we define the "cycle coefficient" Φ_l by

$$\Phi_l = \frac{1}{l!} \sum_{P'} \sum_{k_1, \dots, k_l} \langle k_1 | U_1 | k'_1 \rangle \dots \langle k_l | U_1 | k'_l \rangle \quad (4.3)$$

where P' runs over all $(l-1)!$ cyclic permutations of k_1, \dots, k_l . Using this, (4.1) can be written

$$e^{-\alpha \Omega_B} = \sum_N \frac{z^N}{N!} \sum_{\substack{(m_1, \dots, m_N) \\ (\sum_l m_l l = N)}} A^N(m_1, m_2, \dots, m_N) (1! \Phi_1)^{m_1} (2! \Phi_2)^{m_2} (l! \Phi_l)^{m_l} \quad (4.4)$$

where $A^N(m_1, m_2, \dots, m_N)$ is the number of permutations of N elements which split into m_1 cycles of length 1, m_2 cycles of length 2, \dots , m_N cycles of length N ; or, in other words, the number of partitions of N elements into $m_1 \cdot 1 + m_2 \cdot 2 + \dots + m_N \cdot N$. This number is

$$A^N(m_1, m_2, \dots, m_N) = \frac{N!}{\prod_{l=1}^N m_l! l!^{m_l}}. \quad (4.5)$$

Inserting this into (4.4) we get

$$e^{-\alpha \Omega_B} = \sum_N z^N \sum_{\substack{(m_1, \dots, m_N) \\ (\sum_l m_l l = N)}} \prod_{l=1}^N \frac{(l! \Phi_l)^{m_l}}{l!^{m_l} m_l!} = \sum_{(m_l)} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{z^{l m_l} \Phi_l^{m_l}}{m_l!} = \prod_{l=1}^{\infty} e^{z^l \Phi_l} \quad (4.6)$$

or, finally,

$$-\alpha \Omega_B = \sum_{l=1}^{\infty} z^l \Phi_l \quad (4.7)$$

Φ_l , (4.3), can be easily evaluated in this case, using (3.4):

$$\Phi_l = \frac{(l-1)!}{l!} \sum_k [U_1(k)]^l. \quad (4.8)$$

Inserted into (4.7) this yields the well-known result for the perfect Bose gas

$$-\alpha \Omega_B = + \sum_k \sum_l \frac{[z U_1(k)]^l}{l} = - \sum_k \log (1 - z U_1(k)). \quad (4.9)$$

In order to pattern the evaluation of (3.23) along the above treatment, we have to define a "reducibility" of permutations which serves the same purpose as the cycle decomposition in (4.1). Matters are complicated in this case by the fact that the matrices \tilde{U}_2 in (3.23) always contain pairs of states, so that a cycle within P does not, in general, lead to a chain of U_2 -matrices which has no "links" to others. We therefore define "reducibility" of a permutation P by just the required property: A permutation P is called reducible if there exists a subset of l ($< N$) matrices U_2 whose rear indices (k') form a permutation of the front indices of the same matrices. E.g. for $N = 3$,

$$\langle k_1 k_2 | \tilde{U}_2 | k_3 k_4 \rangle \langle k_3 k_4 | \tilde{U}_2 | k_1 k_2 \rangle \langle k_5 k_6 | \tilde{U}_2 | k_6 k_5 \rangle$$

belongs to a reducible permutation. It is made up of the irreducible permutation.

$$\langle k_1 k_2 | \tilde{U}_2 | k_3 k_4 \rangle \langle k_3 k_4 | \tilde{U}_2 | k_1 k_2 \rangle$$

and

$$\langle k_5 k_6 | \tilde{U}_2 | k_6 k_5 \rangle$$

On the other hand,

$$\langle k_1 k_2 | \tilde{U}_2 | k_3 k_5 \rangle \langle k_3 k_4 | \tilde{U}_2 | k_1 k_6 \rangle \langle k_5 k_6 | \tilde{U}_2 | k_4 k_2 \rangle$$

belongs to an irreducible permutation.

Now we define

$$\Phi_l = \frac{1}{l!} \sum'_P (-1)^P \sum_{k_1 \dots k_{2l}} \langle k_1 k_2 | \tilde{U}_2 | k'_1 k'_2 \rangle \dots \langle k_{2l-1} k_{2l} | \tilde{U}_2 | k'_{2l-1} k'_{2l} \rangle \quad (4.10)$$

where the sum Σ' is restricted to irreducible permutations. (3.23) can then be written, in analogy to (4.4)

$$e^{-\alpha \Omega_M} = \sum_N \frac{z^{2N}}{N!} \sum_{\substack{(m_1, \dots, m_N) \\ (\sum l m_l = N)}} B^N(m_1, \dots, m_N) (1! \Phi_1)^{m_1} \dots (N! \Phi_N)^{m_N}. \quad (4.11)$$

The number $B^N(m_1, m_2, \dots, m_N)$ of permutations of N pairs of states which are reducible into $m_1 \cdot 1$ pair, $m_2 \cdot 2$ pairs etc. is equal to the number of partitions of N pairs into $m_1 \cdot 1 + m_2 \cdot 2 + \dots + m_N \cdot N$

pairs, and is, therefore, equal to $A^N(m)$ (4.5). Inserting this into (4.11) we get, in complete analogy to (4.7)

$$-\alpha \Omega_M = \sum_{l=1}^{\infty} \Phi_l z^{2l} = \sum_{l=1}^{\infty} \Phi_l e^{2\alpha \mu l} \quad (4.12)$$

with Φ_l given by (4.10).

In order to proceed with the evaluation of the "cycle coefficients" Φ_l we bring the matrix \tilde{U}_2 into diagonal form:

$$\langle \sigma | \tilde{U}_2 = u_\sigma \langle \sigma | \quad (4.13)$$

or

$$\langle k_1 k_2 | \tilde{U}_2 | k'_1 k'_2 \rangle = \sum_{\sigma} \langle k_1 k_2 | \sigma \rangle u_\sigma \langle \sigma | k'_1 k'_2 \rangle \quad (4.14)$$

where

$$\sum_{k_1 k_2} \langle \sigma_1 | k_1 k_2 \rangle \langle k_1 k_2 | \sigma_2 \rangle = \delta_{\sigma_1 \sigma_2} \quad (4.15)$$

The nature of the spectrum u_σ will be discussed in the next section.

It is useful also at this stage to introduce symmetrized and anti-symmetrized wave functions by

$$\langle \sigma | k_1 k_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \sigma | [k_1 k_2] \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \sigma | \{k_1 k_2\} \rangle \quad (4.16)$$

$$\langle \sigma | [k_1 k_2] \rangle = -\langle \sigma | [k_2 k_1] \rangle; \quad \langle \sigma | \{k_1 k_2\} \rangle = +\langle \sigma | \{k_2 k_1\} \rangle \quad (4.17)$$

$$\sum_{k_1 k_2} \langle \sigma_1 | [k_1 k_2] \rangle \langle [k_1 k_2] | \sigma_2 \rangle = \delta_{\sigma_1 \sigma_2} \quad (4.18)$$

We now insert (4.13/18) into (4.10); obviously, due to the factor $(-1)^P$, the symmetrical wave functions always cancel, and we get

$$\begin{aligned} \Phi_l = & \frac{1}{2^l l!} \sum_P (-1)^P \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_l} u_{\sigma_1} \dots u_{\sigma_l} \sum_{k_1 \dots k_{2l}} \times \\ & \times \langle [k_1 k_2] | \sigma_1 \rangle \langle \sigma_1 | [k'_1 k'_2] \rangle \dots \langle [k_{2l-1} k_{2l}] | \sigma_l \rangle \langle \sigma_l | [k'_{2l-1} k'_{2l}] \rangle \end{aligned} \quad (4.19)$$

The permutation P here runs over all irreducible permutations of the $2l$ states k_1, \dots, k_{2l} . We now interpret the states $\langle \sigma | [k_1 k_2] \rangle$ as states of a (pseudo-) molecule composed of the two atoms 1 and 2. Most permutations P in fact interchange atoms between molecules; only the subclass of permutations which leaves each "natural pair" (k_{2i-1}, k_{2i}) intact actually interchanges molecules. We show here that by restricting ourselves to this subclass of permutations

in (4.19) we get Bose statistics for the molecules. In Appendix I, (4.19) is evaluated generally, and it is shown there that the permutations which exchange atoms between different molecules give negligible contribution, although their number by far outweighs the number of permutations interchanging molecules as a whole.

The irreducible permutations which interchange molecules as a whole are easily characterized: Each such permutation consists of an irreducible, i.e. cyclic permutation of the l "natural pairs" (k_{2i-1}, k_{2i}) ($i = 1, \dots, l$), multiplied by an arbitrary number of transpositions $(k_{2i-1}, k_{2i}) \rightarrow (k_{2i}, k_{2i-1})$ of natural pairs. There are, therefore, $(l-1)! 2^l$ such permutations. Each of them gives the same contribution, since the minus sign occurring in the wave function of a molecule upon transposition of its arguments is taken care of by the factor $(-1)^P$ in front. The contribution of these permutations to (4.19) can, therefore, be written

$$\begin{aligned} \Phi_l^1 = & \frac{2^l (l-1)!}{2^l l!} \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_l} u_{\sigma_1} u_{\sigma_2} \dots u_{\sigma_l} \times \\ & \times \sum_{k_1 \dots k_{2l}} \langle [k_1 k_2] | \sigma_1 \rangle \langle \sigma_1 | [k_3 k_4] \rangle \langle [k_3 k_4] | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | [k_5 k_6] \rangle \dots \\ & \dots \langle [k_{2l-1} k_{2l}] | \sigma_l \rangle \langle \sigma_l | [k_1 k_2] \rangle. \end{aligned} \quad (4.20)$$

The summation over the states k can now easily be performed, using (4.18), and we get

$$\Phi_l^1 = \frac{1}{l} \sum_{\sigma} (u_{\sigma})^l. \quad (4.20')$$

Inserting this into (4.12) we get for the contribution of the terms considered to the potential Ω_M :

$$-\alpha \Omega'_M = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{\sigma} \frac{(z^2 u_{\sigma})^l}{l} = - \sum_{\sigma} \log(1 - z^2 u_{\sigma}) \quad (4.21)$$

which has indeed the form of Bose statistics (4.9). In sections 5 and 6 we shall discuss this result in detail.

5. The Correlation Matrix for Free Particles.

This section is devoted to a study of the spectrum u_{σ} of the matrix \tilde{U}_2 . Whereas, however, up to now we have not specified the states k of the free atoms, thereby including in our treatment particles in external fields, we now restrict ourselves to free particles

in a volume V with periodical boundary conditions. The states k of the free atoms are then given by a wave vector \vec{k} and an "internal" variable s which takes only discrete values, like e.g. the spin: $(k) \rightarrow (\vec{k}, s)$. Furthermore, we are only going to consider translationally invariant interactions, so that \tilde{U}_2 conserves total momentum. Introducing, therefore, for a pair of atoms $(\vec{k}_1, s_1; \vec{k}_2, s_2)$ the center of gravity momentum $\vec{K}_{12} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$ and the relative momentum $\vec{\kappa}_{12} = \frac{1}{2}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$, we can write

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}_1 s_1, \vec{k}_2 s_2 | \tilde{U}_2 | \vec{k}'_1 s'_1, \vec{k}'_2 s'_2 \rangle = \\ = \langle \vec{\kappa}_{12}, s_1 s_2 | \tilde{U}_2(\vec{K}_{12}) | \vec{\kappa}'_{12} s'_1 s'_2 \rangle \delta(\vec{K}_{12} - \vec{K}'_{12}). \end{aligned} \quad (5.1)$$

It follows at once that the eigenvectors $\langle \sigma | [\vec{k}_1 s_1; \vec{k}_2 s_2] \rangle$ of \tilde{U}_2 must have the form

$$\langle \vec{K} S | [\vec{k}_1 s_1, \vec{k}_2 s_2] \rangle = \delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{K}) \langle \vec{K} S | \vec{\kappa}_{12} s_1 s_2 \rangle$$

where

$$\langle \vec{K} S | \vec{\kappa}_{12} s_1 s_2 \rangle = - \langle \vec{K} S | \vec{\kappa}_{21} s_2 s_1 \rangle. \quad (5.2)$$

Here, S is some "internal quantum number" of the molecule. The eigenvalue of \tilde{U}_2 in the state $\langle \vec{K} S |$, (5.2), shall be written $u_S(\vec{K})$; the equation determining $u_S(\vec{K})$ is

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{\kappa}'_{12} s'_1 s'_2} \langle \vec{K} S | \vec{\kappa}'_{12} s'_1 s'_2 \rangle \langle \vec{\kappa}'_{12} s'_1 s'_2 | \tilde{U}_2(\vec{K}) | \vec{\kappa}_{12} s_1 s_2 \rangle = \\ = u_S(\vec{K}) \langle \vec{K} S | \vec{\kappa}_{12} s_1 s_2 \rangle. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Equation (4.21) now reads

$$- \alpha \Omega'_M = - \sum_S \sum_{\vec{K}} \log(1 - z^2 u_S(\vec{K})). \quad (5.4)$$

In the limit of large volume V this becomes

$$- \alpha \Omega'_M = - \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_S \int d^3 K \log(1 - z^2 u_S(\vec{K})). \quad (5.5)$$

We are now going to investigate the spectrum $u_S(\vec{K})$, i.e. the solutions of the "integral" equation (5.3). Going over to infinite volume, (5.3) goes over into

$$\begin{aligned} \sum_{s'_1 s'_2} \int d^3 \kappa' \varphi_{S\vec{K}}(\vec{\kappa}' s'_1 s'_2) \langle \vec{\kappa}' s'_1 s'_2 | \tilde{U}_2(\vec{K}) | \vec{\kappa} s_1 s_2 \rangle \\ = u_S(\vec{K}) \varphi_{S\vec{K}}(\vec{\kappa} s_1 s_2) \end{aligned} \quad (5.6)$$

where the eigenfunctions

$$\varphi_{S\vec{K}}(\vec{\kappa} s_1 s_2) \equiv \left(\frac{V}{(2\pi)^3} \right)^{\frac{1}{2}} \langle \vec{K} S | \vec{\kappa} s_1 s_2 \rangle \quad (5.7)$$

are now normalized by

$$\int d^3\kappa \sum_{s_1 s_2} \varphi_{S\vec{K}}^*(\vec{\kappa} s_1 s_2) \varphi_{S'\vec{K}}(\vec{\kappa} s_1 s_2) = \delta_{SS'} \quad (5.8)$$

(5.6) is an integral equation in $\varphi_{S,\vec{K}}$ with the symmetrical kernel

$$\begin{aligned} & \langle \vec{\kappa}' s'_1 s'_1 | \tilde{U}_2 | \vec{\kappa} s_1 s_2 \rangle = \\ & = \left[q\left(\frac{\vec{K}}{2} + \vec{\kappa}', s'_1\right) q\left(\frac{\vec{K}}{2} - \vec{\kappa}', s'_2\right) \right]^{\frac{1}{2}} \langle \vec{\kappa}' s'_1 s'_2 | U_2(\vec{K}) | \vec{\kappa} s_1 s_2 \rangle \times \\ & \times \left[q\left(\frac{\vec{K}}{2} + \vec{\kappa}, s_1\right) q\left(\frac{\vec{K}}{2} - \vec{\kappa}, s_1\right) \right]^{\frac{1}{2}} = \left[q\left(\frac{\vec{K}}{2} + \vec{\kappa}', s_1\right) q\left(\frac{\vec{K}}{2} - \vec{\kappa}', s_2\right) \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ & \times \langle \vec{\kappa}' s'_1 s'_2 | e^{-\alpha H} - e^{-\alpha H_0} | \vec{\kappa} s_1 s_2 \rangle \left[q\left(\frac{\vec{K}}{2} + \vec{\kappa}, s_1\right) q\left(\frac{\vec{K}}{2} - \vec{\kappa}, s_2\right) \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (5.9)$$

where H and H_0 are the total and the free-particle Hamiltonian of the two-particle system, respectively. Using

$$n(\vec{k}, s) = z U_1(\vec{k}, s) q(\vec{k}, s) \quad (5.10)$$

(5.9) can also be written as

$$\begin{aligned} & z^2 \langle \vec{\kappa}' s'_1 s'_2 | \tilde{U}_2(\vec{K}) | \vec{\kappa} s_1 s_2 \rangle = \left[n\left(\frac{\vec{K}}{2} + \vec{\kappa}', s'_1\right) n\left(\frac{\vec{K}}{2} - \vec{\kappa}', s'_1\right) \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ & \times \langle \vec{\kappa}' s'_1 s'_2 | e^{\alpha/2 H_0} e^{-\alpha H} e^{\alpha/2 H_0} - 1 | \vec{\kappa} s_1 s_2 \rangle \left[n\left(\frac{\vec{K}}{2} + \vec{\kappa}, s_1\right) n\left(\frac{\vec{K}}{2} - \vec{\kappa}, s_1\right) \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (5.11)$$

a form which is more useful for discussion.

The integral equation (5.6) will be a regular integral equation and have only discrete eigenvalues, provided

(i) The kernel $\langle \vec{\kappa}' s'_1 s'_2 | \tilde{U}_2(\vec{K}) | \vec{\kappa} s_1 s_2 \rangle$ decreases rapidly enough for large $|\vec{\kappa}|$, $|\vec{\kappa}'|$. This is clearly an assumption on the interaction $H - H_0$. We assume that $H - H_0$ is square integrable at large $|\vec{\kappa}|$, $|\vec{\kappa}'|$.

(ii) The kernel $\langle \vec{\kappa}' s'_1 s'_2 | \tilde{U}_2(\vec{K}) | \vec{\kappa} s_1 s_2 \rangle$ has no δ -function singularity at $\vec{\kappa} = \vec{\kappa}'$. This is the important requirement; its failure is responsible e.g. for the fact that the spectrum of $\langle \vec{\kappa}' s'_1 s'_2 | e^{-\alpha H_0} | \vec{\kappa} s_1 s_2 \rangle$ is not discrete; indeed,

$$\langle \vec{\kappa}' s'_1 s'_2 | e^{-\alpha H_0} | \vec{\kappa} s_1 s_2 \rangle = \delta_{s'_1 s_1} \delta_{s'_2 s_2} \delta(\vec{\kappa} - \vec{\kappa}') e^{-\alpha(\hbar^2 \vec{\kappa}^2/m)}. \quad (5.12)$$

In $\langle \vec{x}' s'_1 s'_2 | e^{-\alpha H} - e^{-\alpha H_0} | \vec{x} s_1 s_2 \rangle$, however, the two terms have the same δ -singularities which in general cancel against each other. The requirement is best stated in x -space. Calling \vec{x} the relative coordinate of the two atoms, the Fourier transform of $\langle \vec{x}' s'_1 s'_2 | \tilde{U}_2 | \vec{x} s_1 s_2 \rangle$ is the x -space \tilde{U}_2 -matrix

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{x}' \int d^3 \vec{x} e^{i \vec{x}' \cdot \vec{x}} \langle \vec{x}' s'_1 s'_2 | \tilde{U}_2 | \vec{x} s_1 s_2 \rangle e^{-i \vec{x} \cdot \vec{x}} &\equiv \\ &\equiv \langle \vec{x}' s'_1 s'_2 | \tilde{U}_2 | \vec{x} s_1 s_2 \rangle. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Our requirement on the kernel of (5.6) is fulfilled if $\langle \vec{x}' s'_1 s'_2 | \tilde{U}_2 | \vec{x} s_1 s_2 \rangle$ is such that $\int d^3 x \int d^3 x' |\langle \vec{x}' s'_1 s'_2 | \tilde{U}_2 | \vec{x} s_1 s_2 \rangle|$ exists and is finite: i.e., if the \tilde{U}_2 -matrix has finite range in x -space.

Under the two weak requirements (i) and (ii) the spectrum $u_s(K)$ will, therefore, be discrete⁹).

The spectrum $u_s(\vec{K})$ of \tilde{U}_2 plays a central role in our method. $u_s(\vec{K})$ in (5.4) takes the place of the expression $e^{-\alpha E_s(\vec{K})}$ which one would write down for true bosons. It is indeed the spectrum $u_s(\vec{K})$ of the \tilde{U}_2 -matrix rather than the spectrum $E_s(\vec{K})$ of the two-particle Hamiltonian which is relevant for the quasicheical equilibrium approximation. In Appendix 3 we discuss a semi-classical approach to the calculation of the spectrum $u_s(\vec{K})$ which throws some light onto the physical meaning of $u_s(\vec{K})$. We interpret the eigenvalues $u_s(K)$ as describing the energy spectrum of "pseudo-molecules" whose internal structure is given by the corresponding wave-function $\varphi_{s\vec{K}}(\vec{x})$ in k -space, or by its Fourier transform

$$\varphi_{s\vec{K}}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 \vec{x}' \varphi_{s\vec{K}}(\vec{x}') e^{-i \vec{x}' \cdot \vec{x}} \quad (5.13')$$

in x -space.

We are now in a position to give conditions for the validity of our basic assumption I.

I. A first and obvious condition is that collisions of the pseudo-molecules (i) with atoms, and (ii) with each other shall be unimportant.

II. A second condition is that the three-, or four-, etc., particle correlations should not, by some special effect, be very much stronger than the two-particle correlation. (E.g., this condition is violated if the atoms (A) form a triatomic molecule A_3 which is more stable than the diatomic molecule A_2)

III. The third condition is best understood by comparison with Fierz's theory of condensation in classical dilute gases¹¹). Fierz treats the case of a classical gas of atoms which have a short-range attractive potential, and which is dilute enough so that one can omit any volume-exclusion effects. He then shows that at high temperatures practically no molecules of any kind are formed; at a sharply defined temperature, formation of molecules in large numbers occurs suddenly, but the equilibrium favours molecules with very high atomic weight n , i.e. liquid drops. Clearly, in this case, although condition I (and II for low n) hold, our approximation is inadequate. The third condition is, therefore, that no gas-liquid transition shall occur for the temperature region to which our treatment is applied.

IV. A fourth condition is necessary if the result (5.4) which states that the pseudomolecules obey Bose statistics is to have any meaning outside the region in which this reduces to Boltzmann statistics. The deviation of (5.4) from the Boltzmann result becomes noticeable when the K -space range K_1 of $u_s(\vec{K})$ becomes comparable with or smaller than the inverse of the intermolecular distance d_2 :

$$K_1 < d_2^{-1}. \quad (5.14)$$

In order for the Bose corrections to be meaningful at all, (5.14) must not contradict any of the conditions I—III. The crucial condition is I(ii). Since in all cases of interest I(ii) requires that the size a of the pseudomolecules, i.e., the range of $\psi_{s\vec{K}}(\vec{x})$ in (5.13), be small compared to d_2 , the possibility to fulfill (5.14) requires at the same time

$$K_1 \ll a^{-1}. \quad (5.15)$$

In appendix I it is shown that the same condition (5.15) also ensures the validity of the neglect of the terms in (4.19) which interchange single atoms between different molecules.

If the above conditions are satisfied, we expect our approximation to hold. In section 6 we shall show that the conditions are fulfilled for the case of chemical equilibrium in dilute gases. For quite different reasons, the same conditions are expected to be fulfilled in the electron gas in a metal: this case is treated in section 7.

6. True Chemical Equilibrium in Gases.

As a special case, we now consider the situation of true chemical equilibrium in a gas. We neglect the quenching factors from the start; the justification for this lies in the fact that, as we shall show, our result goes over into the thermodynamical theory of chemical equilibrium. It then follows from a remark in appendix I (Equation I. 13) that we can never reach the quenched region at all. Without the quenching factors, we have $\tilde{U}_2 - U_2 = e^{-\alpha H} - e^{-\alpha H_0}$. If we assume that the correlations are due entirely to the existence of bound states we can write

$$\langle \vec{\kappa} | U_2(\vec{K}) | \vec{\kappa}' \rangle = \sum_S e^{-\alpha E_S} e^{-\alpha(h^2 K^2/4m)} q_S^*(\vec{\kappa}) q_S(\vec{\kappa}') \quad (6.1)$$

where the sum extends over all bound states S , E_S being the energy, $q_S(\vec{\kappa})$ the (κ -space) wave function of state S . The assumption (6.1) is valid if the scattering is sufficiently weak; we are not going to deal with this question here. Inserting $u_S(\vec{K})$ from (6.1) into (4.21), we get

$$-\alpha \Omega'_M = \sum_S \sum_{\vec{K}} \log \left(1 - e^{2\alpha\mu} e^{-\alpha E_S} e^{-\alpha(h^2 K^2/4m)} \right). \quad (6.2)$$

Measuring all energies from the lowest eigenvalue E_0 ,

$$E'_S = E_S - E_0 \quad (6.3)$$

(6.2) reads

$$-\alpha \Omega'_M = \sum_S \sum_{\vec{K}} \log \left(1 - e^{\alpha(2\mu - E_0)} e^{-\alpha(E'_S + (h^2 K^2/4m)} \right). \quad (6.4)$$

This is indeed identical with the grand-canonical partition function for a Bose gas of particles with mass $2m$ and an internal degree of freedom, S , giving rise to energy levels E'_S , and with chemical potential $(2\mu - E_0)$. (6.4), together with (3.24), is identical with the thermodynamical result (1.7). In the limit of a very dilute gas, where $e^{\alpha(2\mu - E_0)} \ll 1$, we again get the Boltzmann result (2.22) with the difference, however, that this time the sum over S runs only over internal states with antisymmetrized wave function (Equation 4.18). The factor $\frac{1}{2}$ which we had to insert ad hoc in going from (2.22) to (2.22') is, therefore, automatically contained in our present result.

We see now clearly under what conditions the thermodynamical theory of chemical equilibrium is correct:

I. Condition I must hold. (I i) is fulfilled if the average distance d_1 between atoms is large compared to the size a of the molecule (which is, strictly, different for each state S , and equal to the range of $|\psi_S(\vec{x})|^2$). (I ii) is fulfilled when the average distance d_2 between molecules is large compared to a . Comprehensively, this requires

$$\frac{N}{V} a^3 \ll 1. \quad (6.5)$$

II. Condition II must hold, i.e. the diatomic molecule must be much more stable than higher molecules; i.e. the lowest energy E'_0 of any higher molecule must fulfill

$$E'_0 - E_0 \gg kT. \quad (6.6)$$

III. The validity of this condition is ensured by the saturation property of chemical forces; once the molecule is formed, the higher correlation functions are essentially repulsive. This ensures that molecules are formed before the atoms form a liquid, if molecules exist at all. (The ultimate condensation of the molecular gas into a liquid depends on the remaining *intermolecular* correlations and is outside our scope.)

IV. This condition ensures simultaneously the validity of (6.4) in the region where the effects of Bose statistics set in and (as shown in appendix II) the permissibility of neglecting the statistical interchange of single atoms between molecules. The range K_1 of $u_S(\vec{K})$ is, here, given by

$$K_1 = \lambda^{-1} \quad (6.7)$$

where

$$\lambda = \left(\frac{2 \pi \hbar}{2 m kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.8)$$

is the mean thermal wave length of a molecule. At low enough temperatures (5.15) holds automatically:

$$\lambda \gg a. \quad (6.9)$$

Therefore we can reach the degeneracy region at molecule densities which do not violate (I ii).

V. (6.1) must hold. It can be shown that when the interaction is such as to produce bound states but negligible scattering phases, this assumption is equivalent to (6.9). We are not going to prove this in detail. Rather, we take the attitude: Chemical (and quasi-chemical) equilibrium is not determined by the *interaction* between

atoms, but by the \tilde{U}_2 -matrix which is the primary concept. (6.2) holds exactly, when the \tilde{U}_2 -matrix is determined by the bound states only; that this is true for vanishing scattering phases, is of secondary interest. The presence of strong scattering would be incompatible with condition I, since the range of the corresponding correlation would become of order λ^{10} .

VI. The neglect of the quenching factors is quite justified by (1.13). In principle, inclusion of these factors would lead to a slight modification of the \tilde{U}_2 -matrix, i.e. to a small shift of the eigenvalues E_s . However, the magnitude of this shift would be of the same order as other things which have been neglected, namely of order $(a/\lambda)^3$, and therefore it is not consistent to include this effect.

7. Speculations on Superconductivity.

The main application we have in mind for the present method is to the electron gas in metals, as a new approach to the problem of superconductivity. This will require a detailed study of the quenched \tilde{U}_2 -matrix for electrons in metals, which has not yet been undertaken. No theory of superconductivity is, therefore, contained in this paper; however, some general results of the method seem promising enough to warrant a few speculations on the nature of this phenomenon, subject to later confirmation by a study of \tilde{U}_2 . The main task at present is to give a justification for the applicability of the present method to electrons in metals under the influence of their interactions. We investigate separately the conditions stated in section 5.

I. (i) Collisions between pseudomolecules and electrons have to be unimportant. Unlike the case of true chemical equilibrium, this cannot be justified by the low density of the system. Indeed, from this viewpoint, already the free electron theory of metals would be unjustified: the mean free path for electron-electron scattering under the influence of a *screened* Coulomb repulsion would only be of the order of a lattice distance! The justification for the free electron theory of metals has to be sought in the "quenching" effect of the Pauli principle: when the gas is highly degenerate, most scattering processes between electrons are forbidden, since the final states are already occupied. This same argument applies for collisions between electrons and pseudomolecules, and, therefore, in the case of high quenching, we can expect our approximation to hold.

Indeed, the quasichemical approximation appears as a first-order correction to the free-electron theory of metals. In a systematic way, one might imagine an expansion of the partition function of the interacting electron gas in terms of two-, three-, ... n -particle U -matrices, each of them properly "quenched" by the purely statistical correlations. In such an expansion, the free-electron theory would be the zeroth approximation, whereas the "quasichemical approximation" represents the systematic first-order correction to it.

(ii) Collisions of pseudomolecules among each other will in general, also be affected by the quenching, but this effect is more involved and at present rather obscure. One would, therefore, expect the applicability of our method to require a low density of pseudomolecules, although this might eventually turn out to be a too stringent requirement. Since we expect the condensed pseudomolecules to be the superconducting particles, even this stringent condition will always be fulfilled in the neighbourhood of the superconducting transition.

II. A formation of higher pseudomolecules in preference to diatomic ones is too unlikely a possibility to need any special comment. Even if this were so, our approximation should give reliable qualitative results, unless exclusively molecules with an odd number of electrons are formed, which would then have a Fermi-type behaviour.

III. The validity of the third condition cannot be established rigorously. Imagine the programme outlined above, of expanding the partition function of an interacting electron gas into n -particle U -matrices, carried through. For a classical gas, this is just the "cluster"-expansion¹²); for a degenerate gas, it would involve a careful sorting out of dynamical and statistical correlations, as was carried through in section 3 for the two-particle correlations, and has not, to our knowledge, been attempted so far. As discussed in conjunction with condition I, the quenching effect of the Pauli principle will greatly reduce the importance of the higher terms — as can be seen on the two-particle correlation, Equation (3.22); in fact, only through the quenching effect can this expansion have any meaning at all. Even then, however, it can happen that at low temperatures, the equilibrium suddenly shifts to very high n , giving rise to a liquid-condensation. The question which is of interest here is whether or not this effect sets in before the presence of two-electron pseudomolecules is felt. Physically, this leaves the alternative: either our theory can be applied, or the electron gas undergoes a liquid condensation. Since it is very hard to see how such a condensation

could occur without separation of phases, and, furthermore, how superconductivity could result from it, we assume that the formation of pseudomolecules is the dominant feature.

To sum up, therefore, excluding the possibility of the formation of an electron liquid in metals, it seems that the quasichemical approximation represents a consistent extension of the free electron theory of metals and should be highly suited for the discussion of superconductivity.

The question remains, whether condition IV of section 5 is fulfilled, i.e. whether the Bose statistics ever come into play. For the quenched \tilde{U}_2 -matrix (5.11), the range K_1 in center-of-gravity momentum is, in general, of the order of the Fermi momentum k_0 , i.e. equal to the range in \vec{z} . This is certainly so for any Galilean invariant interaction, where the dependence of (5.11) on \vec{K} is entirely contained in the factors $n(\vec{K}/2 + \vec{z})$. In a metal, however, we expect the correlation between electrons to be due to two causes:

(a) The Coulomb interaction. This is purely repulsive. (The exchange terms, which serve to compensate an overestimated repulsion, are already contained in the symmetrized correlation matrix!) It will, therefore, produce only negative eigenvalue of the \tilde{U}_2 -matrix. For each of them, the range in \vec{K} of $u_s(\vec{K})$ is of the same order as the range in \vec{z} of the wave function, and, therefore, the contribution from these eigenvalues can only be taken seriously in the Boltzmann case, i.e.

$$z^2 |u_s| \ll 1. \quad (\text{A})$$

(b) The Fröhlich interaction will in general be much weaker than the Coulomb interaction, but it has attractive parts and will, if strong enough, be able to produce one or more positive eigenvalues $u_s(\vec{K})$ of \tilde{U}_2 . Furthermore, these eigenvalues will have the required property of a short range in \vec{K} , as can be seen from the following simple argument: The Fröhlich interaction is produced by the exchange of sound waves between the two electrons. If the two electrons move with a center-of-gravity velocity exceeding the velocity of sound, the waves emitted by one will not be able to reach the other, and the interaction must vanish. We are, therefore, led to expect that the positive $u_s(\vec{K})$ contributed by the Fröhlich interaction will have the property required by condition IV, namely a short range in \vec{K} ; the range of the corresponding wave-function in \vec{z} will still be of order k_0 , the Fermi momentum. This being so, we can go

into the region where the Bose corrections in (5.5) become important, i.e. where

$$z^2 u_S \cong 1. \quad (\text{B})$$

Of course, strictly (B) contradicts (A), except in the case where all the negative eigenvalues due to the Coulomb repulsion are smaller in absolute value than the positive eigenvalues produced by the Fröhlich interaction. The semi-classical model of Appendice III indicates that this is the probable situation at low enough temperatures. However, even if this were not so, the contradiction is not very serious; it means that, once we enter the region (B) where the Bose effects on the positive eigenvalues set in, the terms in (5.5) contributed by the negative eigenvalues can no longer be trusted. That is, we miss certain effects of the repulsive forces which are quite noticeable, but which have nothing to do with the Bose-condensation of the positive eigenvalues in which we are, after all, mainly interested.

For the purpose of the following discussion we shall, therefore, assume, that the quasichemical equilibrium approximation is applicable to metals. The grand canonical partition function of the electron gas without external forces neglecting the spin is then given by (3.24) and (4.21), viz.

$$\begin{aligned} \Omega(\mu) = & -kT \sum_{\vec{K}} \log (1 + \exp [\alpha(\mu - \varepsilon(\vec{k}))]) + \\ & + kT \sum_s \sum_{\vec{K}} \log (1 - e^{2\alpha\mu} u_S(\vec{K})). \end{aligned} \quad (7.1)$$

The first term is the usual expression for Ω from the Fermi statistics of the free electrons, the second term arises from the effect of the two-particle correlations: $u_S(\vec{K})$ are the eigenvalues of \tilde{U}_2 :

$$\begin{aligned} e^{2\alpha\mu} \langle \vec{\kappa}' | \tilde{U}_2(\vec{K}) | \vec{\kappa} \rangle = & \left[n \left(\frac{\vec{K}}{2} + \vec{\kappa}' \right) n \left(\frac{\vec{K}}{2} - \vec{\kappa}' \right) \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \langle \vec{\kappa}' | e^{\alpha/2 H_0} e^{-\alpha H} e^{\alpha/2 H_0} - 1 | \vec{\kappa} \rangle & \left[n \left(\frac{\vec{K}}{2} + \vec{\kappa} \right) n \left(\frac{\vec{K}}{2} - \vec{\kappa} \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

For weak correlations, we expect the $u_S(\vec{K})$ to be small compared to unity. Different situations now arise according to the sign of $u_S(\vec{K})$: If all $u_S(\vec{K}) < 0$, i.e. if the correlation matrix is negative-definite, we call the correlation "purely repulsive". One would expect a purely repulsive interaction among electrons to lead to such

a purely repulsive correlation (cf. the semi-classical treatment in appendix III). In this case, the second term in (7.1) is regular for all α and μ and does not, therefore, produce a transition. For other than purely repulsive correlations, however, where one of the eigenvalues $u_s(\vec{K})$ is positive, at low enough temperatures the pseudomolecular contribution in (7.1) will always become noticeable, namely when $e^{2\alpha\mu} u_s(\vec{K})$ becomes comparable to unity. The chemical potential will be limited to $\mu < \mu_0$, where

$$e^{2\alpha\mu_0} [u_s(\vec{K})]_{\max} = 1. \quad (7.3)$$

Exactly what happens upon approaching the limit (7.3) depends on the detailed nature of the largest eigenvalue $u_0(\vec{K})$. Assuming that $u_0(\vec{K})$ reaches its maximum for $\vec{K}=0$, and that $|u_0(\vec{K}) - u_0(0)| > c \cdot \vec{K}^3$ for small $|\vec{K}|$, a phenomenon similar to Bose-condensation occurs: Roughly speaking, when replacing sums by integral in (7.1) the maximum number of particles which can be accommodated by the integral, for $\mu = \mu_0$, becomes

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} \frac{1}{e^{\alpha(\epsilon(\vec{k}) - \mu)} + 1} + \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int d^3 \vec{K} \frac{u'_s(K)/u_s(K)}{e^{-2\alpha\mu} [u_s(K)]^{-1} - 1} \quad (7.4)$$

which is finite under the conditions mentioned. The remaining electrons have to be accommodated, paired into pseudomolecules, into the pseudomolecular ground state, which forms a condensed phase pervading the whole system. Under the application of an inhomogeneous magnetic field, which is small enough not to mix the different eigenvalues u_s^{13} , the pseudomolecules behave similarly to simple charged bosons: they show a Meissner effect. (This does not depend on the dependence of $u_s(\vec{K})$ on \vec{K} , once the existence of the condensed state is established.) We therefore identify tentatively the transition given by (7.3) with the transition to the superconducting state. Thermodynamically, this is a transition without latent heat; the behaviour of the specific heat at the transition again depends on the detailed dependence of $u_s(\vec{K})$ on \vec{K} . The penetration depth will be related directly to the number of condensed pseudomolecules which plays the role of the "number of superconducting particles" in the usual interpretation; to get order-of-magnitude agreement with experiment this number must increase strongly with decreasing temperature. In the simple picture of reference 1,

the transition was given by a formula similar to (7.3) with a $u_s(\vec{K})$ of the form

$$u_s(\vec{K}) = e^{-\alpha E_0} e^{-\alpha \hbar^2 \vec{K}^2 / 4m}; \quad E_0 > 0. \quad (7.5)$$

This gave a constant chemical potential for the system below the transition temperature and a much too small increase of condensed bosons with decreasing temperature. In order to get a large enough amount of condensed pseudomolecules, μ_0 must actually decrease with decreasing temperature; from (7.3) it then follows that $u_0(0)$ should have a slower temperature dependence than (7.5). Now it is known¹⁴⁾ that for the case of simple interactions through an x -space potential quantum mechanical effects have just the effect of damping the temperature-dependence of the U_2 -matrix, so that it is not a far-fetched assumption that this will be fulfilled in general. In reference ²⁾ it was shown that the critical magnetic field in a perfect Bose gas is simply related to the penetration depth δ by

$$H_c = \frac{\hbar c}{2e\delta^2}. \quad (7.6)$$

This result depends essentially on the fact that the spectrum $u_0(\vec{K})$ for the perfect gas is quadratic in \vec{K} for small \vec{K} . The coefficient of \vec{K}^2 , the mass, drops out in (7.6). We may, therefore, expect that the same law (7.6) will follow from the present model if $u_0(\vec{K}) - u_0(0) = \text{const. } \vec{K}^2$ for small K . For a different \vec{K} -dependence, a different relation would be expected. Since (7.6) gives quite good order-of-magnitude agreement, we presume that the eigenvalue $u_s(\vec{K})$ has to have a quadratic dependence on \vec{K} for small \vec{K} , or very nearly so.

Summing up, one sees that under quite weak assumptions about the largest eigenvalue $u_0(\vec{K})$ of the \tilde{U}_2 -matrix, we can expect to obtain the following properties of the system described by (7.1):

1. A thermodynamic transition without latent heat; the behaviour of the specific heat depends on details. The condition for the occurrence of this transition is that the attractive parts of the Fröhlich interaction be strong enough to produce a positive eigenvalue.
2. A Meissner effect in magnetic fields, below the transition.
3. A strong increase of the number of condensed particles with decreasing temperature.
4. The relation (7.6) for the critical field.

It seems, therefore, very plausible that the mechanism of two-particle correlations which leads to (7.1) is the agent of superconductivity. Two further facts deserve attention in this context:

a) Non-equilibrium properties, like steady currents, are outside the scope of the quasichemical approximation method, which is fundamentally restricted to thermal equilibrium.

b) The fact that the pseudomolecules presumably undergo a true Bose condensation will lead to unphysical properties wherever the fact that the condensed state extends over the whole volume enters, as discussed in reference ²⁾. In other words, the method will presumably give an infinite correlation length ⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾. This unphysical result stems from the fact that the quasichemical approximation method totally ignores dynamical correlation between pseudomolecules; the statistical correlations which are included in the model in principle are discussed in appendix II and shown to be insufficient to lead to a finite correlation length. A refined treatment which takes the interactions between pseudo-molecules into account would be expected to replace the Bose condensation by a "quasi-condensation" into a state with finite correlation length. As a first approximation, a theory with infinite correlation length is certainly satisfactory, since the effects of the finiteness of Δ are always small¹⁶⁾. The effects discussed in reference¹⁶⁾ would, however, not follow from a theory along the lines proposed here.

If the speculations contained in this section are correct, the next task would be to investigate the largest eigenvalue $u_0(\vec{K})$ of the quenched \tilde{U}_2 -matrix of electrons in a solid. This correlation matrix will be due to the combined effect of a) the screened Coulomb interaction between electrons, and b) the Fröhlich interaction due to the scattering of electrons by the lattice vibrations⁵⁾. The determination of $u_0(\vec{K})$ is then a problem which has yet to be solved.

Acknowledgements.

The authors are deeply indebted to Prof. H. MESSEL for his constant encouragement. One of us (MRS) is further deeply indebted to Prof. R. J. OPPEHEIMER and the Institute for Advanced Study for the hospitality enjoyed there and for a grant. He also received many stimulating discussions from Prof. F. J. DYSON and Prof. M. VERDE.

APPENDIX I.

Thermodynamical Theory of Chemical Equilibrium.

The thermodynamical theory of chemical equilibrium in perfect gases is well-known. In the simple case of an equilibrium between atoms (A) and diatomic molecules (A_2) with binding energy $-\varepsilon$ ($\varepsilon < 0$) one proceeds as follows: Since for perfect gases the free energies are additive upon mixing, the free energy of the system at temperature T , volume V and with N_1 atoms and N_2 molecules present ($N_1 + 2 N_2 = N$ being the total number of atoms), is

$$F(T, V, N_1 N_2) = F_1(T, V, N_1) + F_2(T, V, N_2) + N_2 \varepsilon \quad (\text{I.1})$$

where F_1 and F_2 are the free energies of the free atomic resp. molecular gas. The stability condition

$$\delta F = 0 \quad (\text{I.2})$$

when

$$\delta V = \delta T = 0 \quad (\text{I.2a})$$

and

$$\delta N = \delta N_1 + 2 \delta N_2 = 0 \quad (\text{I.2b})$$

yields

$$2 \mu_1 = \mu_2 + \varepsilon \quad (\text{I.3})$$

where

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F_i}{\partial N_i} \right)_{T, V} \quad (i = 1, 2)$$

are the chemical potentials of the atomic and molecular gas respectively. F_1 , F_2 (resp. μ_1 , μ_2) can be calculated from statistical mechanics, and (1.3) then determines the equilibrium curve.

An equivalent formulation of this procedure is: Let the free energy of the total system *in equilibrium* be $F(T, V, N)$, and consider the "grand canonical potential"

$$\Omega(T, V, \mu) = F - \mu N \quad (\text{I.4})$$

in terms of which one has

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V},$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N, V} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V}; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu}. \quad (\text{I.5})$$

For the individual gases, we have similarly

$$\Omega_i(T, V, \mu_i) = F_i - \mu_i N_i. \quad (\text{I.6})$$

Then the chemical equilibrium property is expressed by

$$\Omega(T, V, \mu) = \Omega_1(T, V, \mu) + \Omega_2(T, V, 2\mu - \varepsilon). \quad (\text{I.7})$$

(Since quite generally Ω is related to the pressure p by

$$\Omega = -pV. \quad (\text{I.8})$$

Equation (1.7) expresses directly the additivity of partial pressures.) Ω_1 and Ω_2 are to be taken from statistical mechanics; for Fermi atoms one has

$$\Omega_1(\mu_1) = -kT \sum_s \log(1 + e^{\alpha(\mu_1 - E_s)}) \quad (\text{I.9})$$

where s runs over all single-particle states, E_s being the energy in state s , $\alpha = 1/kT$. For the molecules one has to take Bose statistics:

$$\Omega_2(\mu_2) = +kT \sum_s \log(1 - e^{\alpha(\mu_2 - E_s)}) \quad (\text{I.10})$$

with equivalent notation. In the limiting case of Boltzmann statistics, which is valid at high temperatures, the two statistics merge in the formula

$$\Omega(\mu) = -kT \sum_s e^{\alpha(\mu - E_s)}. \quad (\text{I.11})$$

The crucial assumptions of the thermodynamical theory of chemical equilibrium are (i) the validity of the perfect-gas approximation for atoms and for molecules, and (ii) the additivity of free energies of the atomic and molecular gas upon mixing. Physically, these mean a neglect of interactions between all particles. On the other hand, this same interaction is responsible for the formation of the bound state of the molecule! A more careful investigation of the approximation involved is needed to remove this apparent paradox. This is done in section 6.

It is important to realize that the atomic gas can never enter the Fermi degeneracy region. In fact, for a Bose gas the chemical potential is always negative

$$\mu_2 \leq 0 \quad (\text{I.12})$$

and this implies, together with (1.3)

$$\mu_1 \leq \frac{\varepsilon}{2} < 0 \quad (\text{I.13})$$

whereas the degenerate region of the atomic gas is defined by

$$\mu_1 > 0. \quad (\text{I.14})$$

Therefore, in the case of true chemical equilibrium, the "quenching factors" (1.2) will never be of any importance. This is a special feature of the true chemical equilibrium; the reason for this is that before the atomic gas even approaches the degeneracy region, a great number of molecules is formed and starts condensing, diminishing the density of the atomic gas very rapidly.

APPENDIX II.

General Evaluation of (4.19) and Discussion.

We want to evaluate (4.19) exactly, taking into account all permutations, in order to discuss the limits of validity of (4.21). Consider any pair of permuted states in (4.19), e.g. (k'_{2i-1}, k'_{2i}) . We shall call this pair a "natural pair" if it is equal to any pair (k_{2j-1}, k_{2j}) , disregarding the order. The terms included in (4.21) are then precisely the terms without "non-natural" pairs. We are going to generalize the evaluation of Φ_i by making essentially an expansion in terms of numbers of non-natural pairs.

In any permutation there will be certain sequences of natural pairs which perform part of a cyclic permutation among themselves, say

$$(k_{i_1}, k_{i_1+1}) \rightarrow (k_{i_2}, k_{i_2+1}) \rightarrow \dots \rightarrow (k_{i_{n+1}}, k_{i_{n+1}+1}) \quad (\text{II.1})$$

such that, under P , $(k'_{ij}, k'_{ij+1}) = (k_{i_{j+1}}, k_{i_{j+1}+1})$, disregarding the order within the pair, for $j = 1, 2, \dots, n$. Such a sequence will be called a "complete sequence of natural pairs of length n ",

a) if (k_{i_1}, k_{i_1+1}) is different from all (k'_{2i}, k'_{2i+1}) , i.e. is not itself a natural pair in the permutation P , and if also $(k'_{i_{n+1}}, k'_{i_{n+1}+1})$ is not a natural pair: i.e., if the sequence (I.1) breaks off at both ends; or

b) if $(k'_{i_{n+1}}, k'_{i_{n+1}+1}) = (k_{i_1}, k_{i_1+1})$, i.e. if the sequence (I.1) closes by $(k_{i_{n+1}}, k_{i_{n+1}+1}) \rightarrow (k_{i_1}, k_{i_1+1})$. Since we only consider irreducible permutations, this case can only happen if the sequence (I.1) contains all pairs, i.e., for $n = l$. The permutations which give rise to this case are, therefore, just the ones we took into account in (4.21).

Consider now the contribution to (4.19) of a permutation containing (among others) a complete sequence of natural pairs of length n ,

(II.1). It will read:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2^l l!} (-1)^P \sum_{\sigma_{i_1} \dots \sigma_{i_n}} \sum_{\hat{\sigma}_{n+1} \dots \hat{\sigma}_l} (u_{\sigma_{i_1}} u_{\sigma_{i_2}} \dots u_{\sigma_{i_n}}) (u_{\hat{\sigma}_{n+1}} \dots u_{\hat{\sigma}_l}) \times \\ & \times \sum_{(k_{i_1} \dots k_{i_{n+1}+1})} \langle [k_{i_1} k_{i_1+1}] | \sigma_{i_1} \rangle \langle \sigma_{i_1} | [k_{i_2} k_{i_2+1}] \rangle \dots \langle [k_{i_n} k_{i_n+1}] | \sigma_{i_n} \rangle \times \\ & \times \langle \sigma_{i_n} | [k_{i_{n+1}} k_{i_{n+1}+1}] \rangle \times \sum_{(\hat{k}_{2n+2} \dots \hat{k}_l)} \langle [\hat{k}_{2n+2} \hat{k}_{2n+3}] | \sigma_{n+1} \rangle \dots \quad (\text{II.2}) \end{aligned}$$

The summation over the pairs $(k_{i_2}, k_{i_2+1}), \dots, (k_{i_n}, k_{i_n+1})$ can readily be performed, using (4.18), and we get

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2^l l!} (-1)^P \sum_{\sigma_{i_1}} \sum_{(\hat{\sigma}_{n+1} \dots \hat{\sigma}_l)} (u_{\sigma_{i_1}})^{n+1} (u_{\hat{\sigma}_{n+1}} \dots) \times \\ & \times \sum_{(\hat{k})} (\dots) \times \sum_{k_{i_1} k_{i_1+1} k_{i_{n+1}} k_{i_{n+1}+1}} \langle [k_{i_1} k_{i_1+1}] | \sigma_{i_1} \rangle \langle \sigma_{i_1} | [k_{i_{n+1}} k_{i_{n+1}+1}] \rangle. \quad (\text{II.3}) \end{aligned}$$

The same process can be repeated for all complete sequences of natural pairs, and we get for the contribution of a permutation with s complete sequences of natural pairs with lengths n_1, \dots, n_s ($\sum n_r = l - s$):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2^l l!} (-1)^P \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_s} (u_{\sigma_1}^{n_1+1} u_{\sigma_2}^{n_2+1} \dots u_{\sigma_s}^{n_s+1}) \times \sum_{(k_1 \dots k_{2s})} \times \\ & \times \langle [k_1 k_2] | \sigma_1 \rangle \langle \sigma_1 | [k'_1 k'_2] \rangle \dots \langle [k_{2s-1} k_{2s}] | \sigma_s \rangle \langle \sigma_s | [k'_{2s-1} k'_{2s}] \rangle. \quad (\text{II.4}) \end{aligned}$$

The same contribution (II.4) is given by all permutations which can be obtained by filling in the $(l - s)$ pairs we have integrated over into the appropriate places in all possible ways; this number is equal to

$$2^{l-s} \prod_{i=1}^s \binom{l-s}{n_i} n_i! = s^{l-s} (l-s)! \quad (\text{II.5})$$

The contribution to (4.19) from all permutations with s complete sequences of natural pairs with lengths n_1, \dots, n_s is, therefore, given by

$$\begin{aligned} & \Phi_l^{(s)}(n_1 \dots n_s) = \frac{(l-s)!}{2^s l!} \sum_{(\sigma_1 \dots \sigma_s)} \sum_P (u_{\sigma_1}^{n_1+1} \dots u_{\sigma_s}^{n_s+1}) \times \\ & \times \sum_{(k_1 \dots k_{2s})} \langle [k_1 k_2] | \sigma_1 \rangle \langle \sigma_1 | [k'_1 k'_2] \rangle \dots \langle [k_{2s-1} k_{2s}] | \sigma_s \rangle \langle \sigma_s | [k'_{2s-1} k'_{2s}] \rangle \quad (\text{II.6}) \end{aligned}$$

where P runs over all irreducible permutations of the $2s$ states k_1, \dots, k_{2s} such that no (k'_{2i}, k'_{2i+1}) is a natural pair.

We now define the functions linking the s complete sequences of natural pairs, by

$$\Psi_s(\sigma_1 \cdots \sigma_s) = \frac{1}{2^s s!} \sum_P (-1)^P \sum_{(k_1 \cdots k_{2s})} \langle [k_1 k_2] | \sigma_1 \rangle \langle \sigma_1 | [k'_1 k'_2] \rangle \cdots \\ \cdots \langle [k_{2s-1} k_{2s}] | \sigma_s \rangle \langle \sigma_s | [k'_{2s-1} k'_{2s}] \rangle \quad (\text{II.7})$$

where P runs over all irreducible permutations of (k_1, \dots, k_{2s}) without natural pairs. In particular, one has

$$\Psi_1(\sigma) = 1 \quad (\text{II.7}')$$

and, e.g.

$$\Psi_2(\sigma_1 \sigma_2) = \frac{1}{8} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} \{ \langle [k_1 k_2] | \sigma_1 \rangle \langle \sigma_1 | [k_1 k_4] \rangle \langle [k_3 k_4] | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | [k_2 k_3] \rangle + \\ + \langle [k_1 k_2] | \sigma_1 \rangle \langle \sigma_1 | [k_2 k_3] \rangle \langle [k_3 k_4] | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | [k_1 k_4] \rangle - \\ - \langle [k_1 k_2] | \sigma_1 \rangle \langle \sigma_1 | [k_1 k_3] \rangle \langle [k_3 k_4] | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | [k_2 k_4] \rangle - \\ - \langle [k_1 k_2] | \sigma_1 \rangle \langle \sigma_1 | [k_2 k_4] \rangle \langle [k_3 k_4] | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | [k_1 k_3] \rangle \}.$$

Then (II.6) becomes:

$$\Phi_l^{(s)}(n_1, \dots, n_s) = \frac{(l-s)! s!}{l!} \sum_{\sigma_1 \cdots \sigma_s} u_{\sigma_1}^{n_1+1} u_{\sigma_2}^{n_2+1} \cdots u_{\sigma_s}^{n_s+1} \Psi_s(\sigma_1 \cdots \sigma_s). \quad (\text{II.8})$$

We can now perform the sum over the (n_1, \dots, n_s) . Defining

$$F_l^{(s)}(x_1, \dots, x_s) \equiv \sum_{\substack{(n_1, n_2, \dots, n_s) = 1 \\ (\sum n_s = l-s)}}^{l-1} x_1^{n_1+1} \cdots x_s^{n_s+1} \quad (\text{II.9})$$

we get for the contribution of all permutations with s complete sequences of natural pairs.

$$\Phi_l^{(s)} \equiv \sum_{n_1 \cdots n_s} \Phi_l^{(s)}(n_1 \cdots n_s) = \frac{(l-s)! s!}{l!} \sum_{(\sigma_1 \cdots \sigma_s)} F_l^{(s)}(u_{\sigma_1}, \dots, u_{\sigma_s}) \Psi_s(\sigma_1 \cdots \sigma_s) \quad (\text{II.10})$$

(II.9) is a higher difference quotient:

$$F_l^{(s)}(x_1, \dots, x_s) = (x_1 x_2 \cdots x_s) \Delta^{s-1} (x^{l-1}) [x_1 \cdots x_s] \quad (\text{II.11})$$

where

$$\Delta^{s-1} (f(x)) [x_1, \dots, x_s] \equiv \sum_{i=1}^s \frac{f(x_i)}{\prod_{k \neq i} (x_i - x_k)} \quad (\text{II.12})$$

Inserting now (II.10) into (4.12) we get

$$- \alpha \Omega_M = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{s=1}^l \frac{(l-s)! s!}{l!} \sum_{(\sigma_1 \cdots \sigma_s)} \Psi_s(\sigma_1 \cdots \sigma_s) \times \\ \times (u_{\sigma_1} u_{\sigma_2} \cdots u_{\sigma_s}) \Delta^{s-1} \left(\frac{(z^2 u_{\sigma})^l}{u_{\sigma}} \right) [u_{\sigma_1}, \dots, u_{\sigma_s}] \quad (\text{II.13})$$

and, since Δ^{s-1} is a linear operator independent of l , we can perform the sum over l at fixed s . The result is

$$\Omega_M = \sum_{s=1}^{\infty} \Omega_M^{(s)} \quad (\text{II.14})$$

with

$$\begin{aligned} -\alpha \Omega_M^{(s)} = & s! \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_s} \Psi_s(\sigma_1, \dots, \sigma_s) (u_{\sigma_1} \cdot u_{\sigma_2} \dots u_{\sigma_s}) \times \\ & \times \Delta^{s-1} \left(\frac{1}{x} f_s(z^2 x) \right) [u_{\sigma_1}, u_{\sigma_2}, \dots, u_{\sigma_s}] \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

where

$$f_s(x) \equiv \sum_{l=s}^{\infty} \frac{(l-s)!}{l!} x^l. \quad (\text{II.16})$$

Equation (II.14) is the required expansion of Ω_M in terms of the number $(s-1)$ of non-natural pairs. The first two terms read:

$$-\alpha \Omega'_M = \sum_{\sigma} f_1(z^2 u_{\sigma}) = - \sum_{\sigma} \log(1 - z^2 u_{\sigma}) \quad (\text{II.17})$$

which is identical to the result (4.21), and

$$-\alpha \Omega''_M = 2 \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \Psi_2(\sigma_1 \sigma_2) \frac{u_{\sigma_1} f_2(z^2 u_{\sigma_2}) - u_{\sigma_2} f_2(z^2 u_{\sigma_1})}{u_{\sigma_2} - u_{\sigma_1}} \quad (\text{II.18})$$

which is the first-order correction to (4.21).

In order to discuss the correction terms (II.18) and the terms with $s \geq 3$ in (II.14), we again restrict ourselves to the case of free particles in a volume V which is at the basis of the discussion in section 5. σ then stands for (\vec{K}, S) , where \vec{K} is the center-of-gravity momentum, S the internal state of the pseudomolecule. $\Psi_2(\sigma_1 \sigma_2)$ is an "interaction" between two molecular states σ_1 and σ_2 . Its range in \vec{K} is roughly equal to the range of the wave-function $\varphi_{S\vec{K}}(\vec{\kappa})$ in relative-momentum space, i.e. the inverse of the size a of the pseudomolecule. Provided that $a^{-1} \gg K_1$, where K_1 is the \vec{K} -space range of $u_S(\vec{K})$, (II.18) will be smaller than (II.17) by a factor of the order of $(aK_1)^3$. Indeed, since the range K_1 of u_{σ_1} and u_{σ_2} is very much smaller than the range of Ψ_2 , Ψ_2 in (II.18) can be replaced by a constant Ψ^0 . The two summations over σ_1 and σ_2 then give a result of the order of $(V K_1^3)^2 \Psi^0$. Ψ^0 , on the other hand, is of order a^3/V , as can be seen from (II.7); this can also be inferred from the dimensional argument that (1) the volume factors V must turn out correctly, i.e., Ω''_M must be proportional to V , and (2) no other volume enters into Ψ_2 except V and a^3 . — $\alpha \Omega''_M$, therefore, becomes

of order $(V K_1^3) \cdot (a K_1)^3$ and is smaller than $-\alpha \Omega'_M$ by a factor $(a K_1)^3$. By a similar argument, for arbitrary s ,

$$\Omega_M^{(s)} / \Omega'_M = O[(a^3 K_1^3)^{s-1}]. \quad (\text{II.19})$$

These orders of magnitude can be understood qualitatively. For the case of true molecular binding, as treated in section 6, Bose statistics for the molecules stems from the fact that two molecules can be exchanged as a whole; this produces noticeable effects when the mean thermal wave length λ of the molecules (6.8) is comparable to the intermolecular distance d_2 ; the range K_1 of u_σ , in this case, is equal to λ^{-1} . The terms with $s = 2$, say, are corrections to the pure Bose statistics of the molecules arising from the effect of exchanging one single atom out of each of a pair of molecules. For such an exchange to happen, the wave-functions of the two molecules have to overlap; the molecules have, therefore, to be within a range a of each other, whereas the exchange of two molecules is possible when they are a distance of order λ apart: this argument leads one to expect a factor $(a/\lambda)^3$ between the two contributions. For pseudomolecules everything is the same, except that the range K_1 of $u_s(\vec{K})$ is not, in general, given by (6.7).

The expansion parameter in the series (II.15) is, therefore, essentially

$$\gamma \equiv (a K_1)^3. \quad (\text{II.20})$$

Now, Bose statistics comes into play only when

$$d_2 K_1 \lesssim 1 \quad (\text{II.21})$$

where d_2 is the average distance between pseudomolecules. For $1 \ll d_2 K_1$, everything reduces to Boltzmann statistics. On the other hand, we cannot in general expect our basic assumptions to hold unless

$$a \ll d_2 \quad (\text{II.22})$$

where a is the size of the pseudomolecule. (II.21) and (II.22) together entail

$$K_1 a \ll 1 \quad (\text{II.23})$$

so that $\gamma \ll 1$, and, therefore, the higher terms in (II.15), are always small.

Still, we cannot dismiss the series (II.15) quite as lightly. Let us first mention that statistical mechanics does not guarantee that a series like (II.15) which proceeds in powers of a certain parameter γ actually converges. We know that the partition function for N -particles is a polynomial of N^{th} degree in γ . As regards the expres-

sion for Ω of such a system, we can only conclude that it allows an asymptotic expansion in terms of γ ; the convergence is left open. By the definition of an asymptotic series, we then know that, if we break it off at a particular value s_0 of s , the error will be at most of the order of the $(s_0 + 1)^{\text{th}}$ term. Neglecting the terms with $s > s_0$ in (II.15), therefore, involves an error of the order of $\Omega_M^{(s_0+1)}$. We have to check whether this error is uniformly small as a function of z for the range $0 \leq z \leq 1$ which is allowed in Ω'_M .

First, (II.15) shows that each term $\Omega_M^{(s)}$ has, as a function of z , a singularity only at the same point z_0 as Ω'_M , namely

$$z_0[u_\sigma]_{\max} = 1. \quad (\text{II.24})$$

Furthermore, one can see from (II.15) that the singularity of $\Omega_M^{(s)}$ at $z = z_0$ gets weaker with increasing s : From these two remarks one concludes that

$$|\Omega_M^{(s_0+1)}(z)/\Omega'_M(z)| < C_{s_0} \gamma^{s_0} \quad (\text{II.25})$$

uniformly for all $0 \leq z \leq 1$.

If this were not so, if e.g. Ω''_M had a stronger singularity than Ω'_M at $z = z_0$, then for $z \rightarrow z_0$, Ω''_M would become larger than Ω'_M and would eventually win over. This would then mean that the nature of the condensation would be completely altered by the statistical effects due to interchanges of single atoms between molecules. This possibility is in itself quite plausible, but the result (II.25) shows that this is not so, $\Omega''_M \ll \Omega'_M$ always holds, even for $z \rightarrow z_0$, and, therefore, the molecular gas shows an ordinary Bose condensation. We conclude that the statistical corrections $\Omega_M^{(s)}$ ($s > 1$) are not strong enough to establish a finite correlation length¹⁵⁾ for the condensed molecular gas: this has to be achieved by the dynamical interactions between molecules.

The foregoing discussion shows, then, that for our purpose the terms with $s > 1$ can always be ignored.

APPENDIX III.

Semiclassical model for the two-particle U-matrix.

We wish to study the classical equivalent of the problem of finding the eigenvalues of the two-particle U -matrix (without quenching), for the simple one-dimensional case of two point-particles with a conservative interaction:

$$H = H_0 + V(q) \quad (\text{III.1})$$

where

$$H_0 = \frac{p^2}{2m}$$

m = reduced mass, p = relative momentum, q = relative coordinate.

We are, therefore, concerned with the quantity

$$U(p, q) = e^{-\alpha H} - e^{-\alpha H_0} = (e^{-\alpha V} - 1) e^{-\alpha H_0}. \quad (\text{III.2})$$

We interpret $U(p, q)$ as the Hamiltonian of an "effective" system whose motion we wish to study. We make use of the following theorem of classical mechanics: If H is the Hamiltonian of a system, then any function $G(H)$, when considered as a Hamiltonian, leads to the same motion as H itself, with a difference in time scale only. All quantities which are independent of time scale are, therefore, the same for H and for $G(H)$. This relieves us from having to worry whether to take U or, say, $\log U$, as the Hamiltonian. The motions are given by

$$U(p, q) = \text{const.} = s \cdot e^{-\alpha E} \quad (\text{III.3})$$

$$s = \pm 1 \quad (\text{III.4})$$

where E and s form a complete set of integrals of motion.

The sign s is determined by the sign of U which, in turn, is determined by the sign of V . The possible motions are, therefore, all confined to regions of uniform sign of V . Let us take as an example

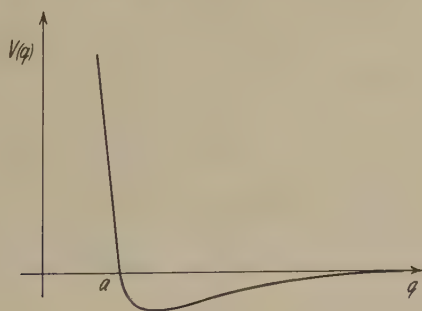


Fig. 1.

Typical Potential between two Particles.

a potential $V(q)$ of the shape shown in Fig. 1, i.e. with a strong repulsive region for $q < a$ and an attractive part for $q > a$. Then we get one set of motions for each of the two regions $q < a$ and $q > a$:

(i) $q < a$, i.e. $V(q) > 0$: $s = -1$. (III.3) reduces to:

$$U = -e^{-\alpha E} \quad (\text{III.3})$$

where

$$E = \frac{p^2}{2m} + V_{\text{eff}} \quad (\text{III.5})$$

and

$$V_{\text{eff}} = -kT \cdot \log(1 - e^{-\alpha V}) \quad (\text{III.6})$$

(ii) $q > a$, i.e. $V(q) < 0$: $s = +1$. (III.3) becomes

$$U = +e^{-\alpha E'} \quad (\text{III.3''})$$

where

$$E' = \frac{p^2}{2m} + V'_{\text{eff}} \quad (\text{III.5'})$$

and

$$V'_{\text{eff}} = -kT \cdot \log(e^{-\alpha V} - 1). \quad (\text{III.6'})$$

The repulsive and the attractive region give rise to separate troughs of "effective" potential in which the motion takes place according to (III.5) and (III.5'); in the trough corresponding to the repulsive region, the energy values give rise to negative values of U , in the attractive region, U is positive, as shown by (III.3') and

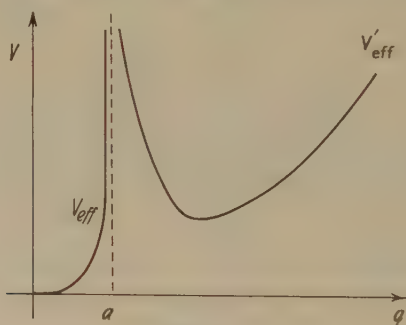


Fig. 2.

Effective Potential for the Potential of Fig. 1.

(III.3''). Fig. 2 shows the qualitative behaviour of V_{eff} and V'_{eff} for the potential shown in Fig. 1.

A quantization according to the correspondence principle can now be performed by requiring

$$\int p dq = (n + \frac{1}{2}) h. \quad (\text{III.7})$$

Indeed, the action integral $\int p dq$ is independent of the time scale and, therefore, according to the remark made above, only dependent on the motion, not the Hamiltonian. (III.7) gives rise to an infinite sequence of discrete energy eigenvalues E_n, E'_n in the two troughs respectively. These then generate two sets of eigenvalues of U :

$$\begin{aligned} u_{-n} &= -e^{-\alpha E_n} & (n = 1, 2, \dots) \\ u_{+n} &= +e^{-\alpha E'_n} & (n = 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

(III.8) gives the semiclassical spectrum of the "matrix" U , Equation (III.2). The following properties are obvious:

(i) U has a discrete spectrum, bounded on both sides, with a condensation point at 0.

(ii) Repulsive correlations give negative, attractive correlations positive eigenvalues.

(iii) For $T \rightarrow 0$, i.e. $\alpha \rightarrow \infty$, $V_{\text{eff}} \rightarrow 0$, $V'_{\text{eff}} \rightarrow V$, both limits being non-uniform. Therefore, at low temperatures, the "attractive" trough V'_{eff} becomes lower than the "repulsive" one, V_{eff} ; furthermore, V'_{eff} is also wider than V_{eff} : therefore, at low enough temperatures, the largest positive eigenvalue of U becomes larger than the largest negative one.

Of course, the classical model cannot be taken too literally for the cases of interest. It neglects not only the quenching, but also the wave-mechanical "smearing" of the correlation which is known to reduce considerably the peak of the factor $(e^{-\alpha V} - 1)$ near the minimum of V^{14} . Furthermore, a velocity dependence in the interaction may considerably change the results.

References.

- 1) M. R. SCHAFFROTH, Phys. Rev. **96**, 1442 (1954).
- 2) V. L. GINZBURG, Usp. Fiz. Nauk. **48**, 25 (1952). M. R. SCHAFFROTH, Phys. Rev. **96**, 1149 (1954) and Phys. Rev. **100**, 463 (1955). (The author of the latter paper wishes to apologize to Prof. GINZBURG for not having been aware of his prior suggestion when publishing the paper.)
- 3) H. D. URSELL, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 685 (1927).
- 4) R. E. PEIERLS, *Quantum Theory of Solids*, Oxford 1955, p. 220.
- 5) H. FRÖHLICH, Phys. Rev. **79**, 845 (1950); J. BARDEEN, Phys. Rev. **79**, 167 (1950) and Rev. Mod. Phys. **23**, 261 (1951).
- 6) J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS and R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley 1954, p. 131 ff., 150, 408.
- 7) There is of course still an interdependence of the two systems contained in the quenching factors, which, however, is of a self-consistent form, only through the chemical potential, and leaves the two systems *formally* independent.
- 8) B. KAHN and G. E. UHLENBECK, Physica **5**, 399 (1938).
- 9) Strictly, some care is needed before inserting this result into (5.5). It may happen that in addition to the discrete spectrum found above in a finite volume V , there is a "pseudocontinuum" of eigenvalues u_S which are individually of order $(1/V)$, but whose density is proportional to V . Such a pseudocontinuum is lost when going over from (5.3) to (5.6). It can easily be seen that such a pseudocontinuum gives rise to a term of Boltzmann type in Ω'_M , to which only the sum of the eigenvalues of the pseudocontinuum contributes. The criterion for the existence of such an additional term in Ω'_M is that the difference between the trace of the \tilde{U}_2 -matrix in a finite volume V and in an infinite volume does not vanish in the limit $V \rightarrow \infty$. Since such a Boltzmann contribution in Ω'_M is of no interest to us, we are going to neglect this possibility; we only remark that it can never happen that the whole spectrum of the \tilde{U}_2 -matrix is a pseudoconti-

num, for otherwise the correlation matrix in infinite space would have to vanish identically. For the unquenched case, it is known¹⁰⁾ that the trace of the \tilde{U}_2 -function in infinite space gives the correct virial coefficient: therefore, there is no pseudocontinuum there.

¹⁰⁾ See e.g. J. M. BLATT, *Nuovo Cimento*, **X 4**, 465 (1956).

¹¹⁾ M. FIERZ, *Helv. Phys. Acta* **24**, 357 (1951).

¹²⁾ J. E. MAYER and M. G. MAYER, *Statistical Mechanics*, Wiley 1940.

¹³⁾ It is clear that for a small inhomogeneous magnetic field the spectrum of $\tilde{U}_2(\vec{K})$ will still remain discrete.

¹⁴⁾ S. T. BUTLER and M. H. FRIEDMAN, *Phys. Rev.* **98**, 287 (1955).

¹⁵⁾ J. M. BLATT, S. T. BUTLER and M. R. SCHAFROTH, *Phys. Rev.* **100**, 481 (1955).
M. R. SCHAFROTH, *Phys. Rev.* **100**, 502 (1955).

¹⁶⁾ M. R. SCHAFROTH and J. M. BLATT, *Phys. Rev.* **100**, 1221 (1955); M. R. SCHAFROTH and J. M. BLATT, *Nuovo Cimento*, **X 4**, 786 (1956).

A Hyperon Model

by G. Wentzel, University of Chicago.*)

(7. IX. 1956.)

Abstract. A study is made of a nucleonic particle having three elementary states of neutron, proton, and lambda character, coupled with a K -meson field by Yukawa interactions. The binding of K -mesons gives rise to a spectrum of states which contains all levels of Gell-Mann's hyperon scheme, but also other levels, all of them at higher energies with one exception.

The mass level scheme of hyperons, as known today, is sufficiently complex to warrant the question whether it is perhaps deducible from a field-theoretical model involving a smaller number of "elementary particles". One possible approach would be to follow M. Goldhaber's suggestion that the hyperons result from a binding of K mesons by nucleons¹⁾. Here we propose to study a slightly different model.

Assume a K -meson field to be coupled, by Yukawa interactions, with a "baryon" which possesses three elementary states, to be labelled as N , P , and Λ , having respectively the same physical characteristics as a real neutron, proton, and Λ^0 -hyperon. The Yukawa interactions will give rise to the following first order transitions:

$$\begin{array}{ll} N \leftrightarrow \Lambda + K^0, & N + \bar{K}^0 \leftrightarrow \Lambda, \\ P \leftrightarrow \Lambda + K^+, & P + \bar{K}^- \leftrightarrow \Lambda. \end{array}$$

Among the stationary states of this system, "isobaric states" will occur, and we are interested in their mass and charge spectrum and their isotopic spin assignment. It will be shown that there is, to some extent, a qualitative resemblance with the observed spectrum.

In this preliminary study, no sophisticated field-theoretical treatment is attempted. Attention will be focussed on the qualitative features of the model. It is then justified to simplify the model as much as possible. The K -mesons are taken to be scalar, and the

*) Temporarily at the Tata Institute of Fundamental Research, Bombay.

¹⁾ M. GOLDHABER, Phys. Rev. **101**, 433 (1956).

baryon spin will be ignored. A "strong cutoff" will be adopted so that no recoil problems arise. Introducing a lattice space²⁾ this implies that the baryon interacts only with mesons located in the *same space cell*, and all other mesons can be disregarded as far as the bound states are concerned.

The Hamiltonian of the free K -meson field can then be written in terms of two complex variables ψ_1, ψ_2 , for the neutral and the charged variety respectively, and the conjugate momenta π_1, π_2 :

$$H = \pi_1^* \pi_1 + \mu^2 \psi_1^* \psi_1 + \pi_2^* \pi_2 + \mu^2 \psi_2^* \psi_2.$$

This is equivalent to a four-dimensional oscillator. With the substitution

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= r_1 e^{i\vartheta_1} = r \cos \varphi e^{i\vartheta_1} \\ \psi_2 &= r_2 e^{i\vartheta_2} = r \sin \varphi e^{i\vartheta_2} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$(r \geq 0, \quad 0 \leq \varphi \leq \pi/2, \quad 0 \leq \vartheta_i \leq 2\pi)$$

one obtains:

$$H = -\frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{3}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} K^2 + \mu^2 r^2 \quad (2)$$

$$K^2 = -\frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + 2 \cot 2\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{1}{\cos^2 \varphi} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_1^2} + \frac{1}{\sin^2 \varphi} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_2^2} \right). \quad (3)$$

Interpreting the mesons K^0 and K^+ as an isotopic spin doublet, we can (by an infinitesimal rotation in "charge space" applied to the Lagrangian) derive the isotopic spin vector operator (for the mesons alone):

$$K_x = -\frac{1}{2i} \left(\sin(\vartheta_2 - \vartheta_1) \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cos(\vartheta_2 - \vartheta_1) \left(\tan \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta_1} + \cot \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta_2} \right) \right)$$

$$K_y = +\frac{1}{2i} \left(\cos(\vartheta_2 - \vartheta_1) \frac{\partial}{\partial \varphi} - \sin(\vartheta_2 - \vartheta_1) \left(\tan \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta_1} + \cot \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta_2} \right) \right)$$

$$K_z = \frac{1}{2i} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta_2} - \frac{\partial}{\partial \vartheta_1} \right)$$

$$K_x^2 + K_y^2 + K_z^2 = K^2.$$

Note that with the substitution

$$2\varphi = \chi, \quad \vartheta_1 + \vartheta_2 = \vartheta_+, \quad \vartheta_2 - \vartheta_1 = \vartheta_-:$$

$$K^2 = -\left(\frac{1}{\sin \chi} \frac{\partial}{\partial \chi} \sin \chi \frac{\partial}{\partial \chi} + \frac{1}{\sin^2 \chi} \left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta_+^2} + \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_-^2} + 2 \cos \chi \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_+ \partial \vartheta_-} \right) \right).$$

²⁾ G. WENTZEL, *Helv. Phys. Acta* **13**, 269 (1940), §§ 2, 3.

This is the Hamiltonian of a spherical top in terms of Eulerian angles, whose eigenfunctions are well known. They have the form

$$e^{im\vartheta_+ + in\vartheta_-} f(\chi) = e^{im_1\vartheta_1 + im_2\vartheta_2} f(2\varphi)$$

where

$$m, n = j, \quad j-1, \quad j-2, \dots, \quad -j$$

if $j(j+1)$ is the eigenvalue of K^2 . Here, j, m, n can be all integral or all half-integral, whereas $m_1 = m - n$ and $m_2 = m + n$ are integral. Note that m_2 is the charge of the meson field, whereas $m_1 + m_2 = 2m$ stands for the total number of mesons minus antimesons, i.e. the "strangeness" of the meson state:

$$s_m = 2m = m_1 + m_2 \quad (|s_m| \leq 2j). \quad (4)$$

Since $K_z = n = \frac{1}{2}(m_2 - m_1)$, the charge is $m_2 = K_z + s_m/2$.

To introduce the coupling with the baryon, we distinguish three components of the state vector, F_0, F_1, F_2 , referring to the cases that the "bare" baryon is in the A , or N , or P state, and write the Schrödinger equation as follows:

$$\left. \begin{aligned} (-E + H) F_1 - g \psi_1^* F_0 &= 0 \\ (-E + H) F_2 - g \psi_2^* F_0 &= 0 \\ (-E + H + M) F_0 - g(\psi_1 F_1 + \psi_2 F_2) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

g is the coupling constant, and M is the mass difference of the bare A and the bare nucleon. Regarding isotopic spin, A is a singlet and N, P form a doublet. The baryon contribution to the isotopic spin, \vec{T} , is then easily constructed as a 3×3 vector matrix, involving the PAULI 2×2 matrices $\vec{\sigma}/2$ as submatrices, other elements being zero. The total isotopic spin

$$\vec{I} = \vec{K} + \vec{T}$$

is conserved, and the eigenvalues of I^2 are $i(i+1)$, with i integral or half-integral.

We now proceed to construct such solutions F of the equations (5) which are also eigenfunctions of $I^2 = K^2 + 2\vec{K} \cdot \vec{T} + T^2$. First we observe that in the A component of $I^2 F$, the matrices \vec{T} and T^2 give no contribution: $(I^2 F)_0 = K^2 F_0$. Hence F_0 must be an eigenfunction of K^2 , belonging to the eigenvalue $j = i$. Therefore, let

$$F_0 = \alpha(r) u(\varphi \vartheta_1 \vartheta_2) \quad (6)$$

where

$$K^2 u = i(i+1)u.$$

For a given i -value, there are $(2i+1)^2$ such eigenfunctions u . Substituting (6) and (1) into (5), we expand

$$\left. \begin{aligned} \cos \varphi e^{-i\vartheta_1} u &= \sum_j b_j v_j (\varphi \vartheta_1 \vartheta_2) \\ \sin \varphi e^{-i\vartheta_2} u &= \sum_j c_j w_j (\varphi \vartheta_1 \vartheta_2) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$K^2 v_j = j(j+1) v_j, \quad K^2 w_j = j(j+1) w_j.$$

Actually, the expansions have (at most) two terms each: $j = i \pm \frac{1}{2}$ (see Appendix). Now, letting

$$\begin{aligned} F_1 &= \sum_j b_j \beta_j(r) v_j \\ F_2 &= \sum_j c_j \gamma_j(r) w_j \end{aligned}$$

the first two equations (5) yield

$$\begin{aligned} (-E + H_j) \beta_j(r) - g r \alpha(r) &= 0 \\ (-E + H_j) \gamma_j(r) - g r \alpha(r) &= 0 \end{aligned} \quad (8)$$

where (see (2))

$$H_j = -\frac{1}{4} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{3}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{j(j+1)}{r^2} + \mu^2 r^2.$$

Since obviously $\gamma_j(r) = \beta_j(r)$, the combination $\psi_1 F_1 + \psi_2 F_2$ occurring in the last equation (5) can be written

$$r \sum_j \beta_j(r) [b_j v_j \cos \varphi e^{i\vartheta_1} + c_j w_j \sin \varphi e^{i\vartheta_2}].$$

Here, the expression in square brackets reduces, for each j -value, to u times a constant a_j (for details see the Appendix). Thus with (6):

$$(-E + H_i + M) \alpha(r) - g r \sum_j a_j \beta_j(r) = 0. \quad (9)$$

It remains to solve the ordinary differential equations (8), (9) for the three functions $\beta_{i \pm \frac{1}{2}}(r)$ and $\alpha(r)$.

Each such stationary state is characterized essentially by the function u , or its quantum numbers i, m_1, m_2 , which specify the meson field in the presence of a bare Λ . Since the Λ has no charge nor isotopic spin, and its strangeness is -1 (by definition), the total system has isotopic spin i , strangeness $s = s_m - 1 = m_1 + m_2 - 1$, and charge $m_2 = I_z + s/2 + \frac{1}{2}$. The energy E will depend on i and s , but not on m_2 .

Table I lists, in the third and fourth columns, the values of the constants a_i appearing in (9) for $i = 0, \frac{1}{2}, 1$, and for the various allowed s -values ($|s + 1| \leq 2i$, see (4)).

Table I.

i	s	$a_{i-\frac{1}{2}}$	$a_{i+\frac{1}{2}}$	ϵ_∞	ϵ_0
0	-1	0	1	0	M
$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	0
	-2	0	1	2	$\mu + M$
1	+1	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	3	μ
	-1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	4	μ
	-3	0	1	5	$2\mu + M$

In order to see qualitatively how the level scheme changes with varying coupling strength g , we have studied the limiting cases $g \rightarrow \infty$ and $g \rightarrow 0$. In the strong coupling case², for the low energy states, because the center of the wavefunction is shifted to large r -values, the “centrifugal” terms $j(j + 1)/r^2$ may be considered as small perturbations, and the same is true for the mass term M , provided that M is of the order μ or smaller. Neglecting these perturbations:

$$\beta_j(r) = \alpha(r), \qquad (-E + H_0 - gr) \alpha(r) = 0;$$

the effective potential $\mu^2 r^2 - gr$ has its minimum at $r = g/2 \mu^2$, and the ground state energy is roughly $-g^2/4 \mu^2$ (the strong coupling condition is $g^2 \gg \mu^3$). Then, adding the perturbations, their lowest order contributions to E are found to be

$$\delta E = \frac{M}{2} + \frac{2 \mu^4}{g^2} \left(\sum_j a_j j(j + 1) + i(i + 1) + \text{const.} \right) + \dots$$

In other words, the strong coupling mass spectrum is essentially given by the expression

$$\epsilon_\infty = \sum_j a_j j(j + 1) + i(i + 1) - \frac{3}{4}. \tag{10}$$

This is listed in the fifth column of Table I (also see Appendix).

As the coupling strength decreases, the perturbations, which act as repulsive potentials, will favour the probability amplitude with the lowest j -value, i.e. $\beta_{i-\frac{1}{2}}$ provided that $b_{i-\frac{1}{2}} \neq 0$. Also, α is somewhat disfavoured (but less than $\beta_{i+\frac{1}{2}}$) owing to the mass term, if we assume $M > 0$ (but $M < \mu$ if the Λ is to be stable against \bar{K} -meson decay in the weak coupling case). It is then easily seen which amplitude survives as $g \rightarrow 0$, i.e. which free particle state results

in this limit. This is indicated in the last column of Table I. The appearance of M means, of course, that the Λ -state survives; this is the case whenever $a_{i-\frac{1}{2}} = 0$. The zeropoint energy of the oscillator (2μ) has been subtracted, so μ indicates the presence of a free meson, for $g \rightarrow 0$. It should be noted that not all free particle states appear in the list because some of them do not give rise to bound states when coupled.

The result is qualitatively summarized in Figure 1 which pictures the mass and charge spectrum for the two extreme cases (large g

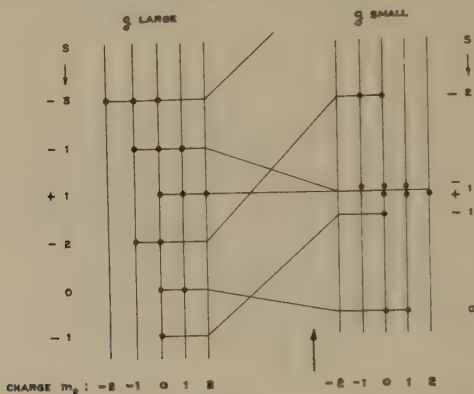


Fig. 1.

to the left, small g to the right). The units and zero levels on either side are unrelated. M has been arbitrarily chosen as 0.8μ . The straight lines connecting the two sides are meant only to illustrate the transition qualitatively, in the sense of an assignment. Nevertheless, the general character of the spectrum for intermediate g -values can be inferred.

The similarity with the Gell-Mann scheme is best noticeable at g -values close to the weak coupling side (arrow in the figure). The proton-neutron, Λ , Σ ($i = 1$, $s = -1$), and Ξ ($i = \frac{1}{2}$, $s = -2$) are immediately recognizable. However, below the Σ there appears another charge triplet of strangeness $+1$ which is not observed*). For the sake of discussion, let us call this hypothetical hyperon (with $i = 1$, $s = +1$) Σ' . According to (8) and (9), its mass is certainly below the Σ -mass (because this is so for both large and small g -values). It is conceivable that its mass is even below the Λ and below the nucleon plus pion mass making it stable against pion

*) Note added in proof: The same difficulty arises in a "K-meson pair theory" corresponding to Goldhaber's model¹⁾.

decay. A very long lifetime might have prevented the detection of such a particle. Nonetheless, the associated production of Σ' plus K , conserving strangeness, should then be expected to occur with a threshold much lower than for K plus \bar{K} production. On the other hand, the asymmetry in K and \bar{K} would still pertain since only K can be created in association with Λ , and this is by far the most frequent process. Indeed, if we apply perturbation theory since we found g rather small, $N \rightarrow \Lambda + K$ is a first order process whereas $N \rightarrow \Sigma + K$ and $N \rightarrow \Sigma' + \bar{K}$ are of higher order (going through the steps $N \rightarrow \Lambda + K \rightarrow N + \bar{K} + K$ where either $N + \bar{K}$ can bind to form a Σ , or $N + K$ can form a Σ'). We tend to believe, therefore, that the existence of a hyperon Σ' is not entirely ruled out by the present experimental information. The same can be said of the higher states (e. g. $i = 3/2, 2, \dots$) predicted by our model whose excitation would require processes of still higher order, with the exception of states with $s = 0$, whose lifetimes are presumably very short.

If no Σ' exists below the Σ , this may mean that mesons of the same strangeness have a strong repulsive interaction. To give an example, let the interaction energy (of mesons in the same space cell) depend on

$$s_m^2 = (m_1 + m_2)^2 = \left[\frac{1}{i} \left(\frac{\partial}{\partial \theta_1} + \frac{\partial}{\partial \theta_2} \right) \right]^2$$

in such a way that it vanishes for $|s_m| = 0$ and 1 (there should be no "interaction" in a single-particle state) but rises very sharply as $|s_m|$ becomes 2, 3, \dots (Since s_m commutes with the vector \vec{K} , isotropy in charge space is maintained). This interaction will appear as an additional term in the meson energies H_j in (8) and H_i in (9), and will depend on the s_m -values of the respective meson states. Comparing now the stationary states Σ and Σ' , all component functions u, v_j, w_j of Σ belong to either $s_m = 0$ or $s_m = -1$, whereas in Σ' the component u belongs to $s_m = 2$. Consequently, the energy of Σ will be unaffected (the same is true for the nucleon and the Λ), whereas the Σ' level is *raised*, due to the meson repulsion, maybe substantially so, though not beyond the $N + K$ level. Hence, this Σ' would still be stable against K -decay, but the threshold for $\Sigma' + \bar{K}$ production might be almost as high as that for $K + \bar{K}$ production. Incidentally, this meson repulsion would also lift the level of the $\Xi(i = \frac{1}{2}, s = -2)$, but Ξ would remain stable against the decay into $\Lambda + \bar{K}$.

APPENDIX.

In regard to the computation of the constants b_j and c_j in (7), we observe that the matrix elements of

$$\xi_1 = \cos \varphi e^{i\theta_1}, \quad \xi_2 = \sin \varphi e^{i\theta_1},$$

can be derived from the commutation relations

$$\begin{aligned} [\xi_1, K_z] &= \frac{1}{2} \xi_1, & [\xi_2, K_z] &= -\frac{1}{2} \xi_2, \\ [\xi_1, K_-] &= 0, & [\xi_2, K_-] &= \xi_1, \\ [\xi_1, K_+] &= \xi_2, & [\xi_2, K_+] &= 0. \end{aligned}$$

($K_{\mp} = K_x \mp iK_y$). Selection rules follow immediately. In particular, the identity

$$[[\xi, K^2], K^2] = \frac{1}{2} (\xi K^2 + K^2 \xi) + \frac{3}{16} \xi,$$

valid for both ξ_1 and ξ_2 , yields the selection rule $\Delta j = \pm \frac{1}{2}$.

Characterizing the eigenstates of K^2 by the quantum numbers j, m, n , as defined in the text (viz. $2m = m_1 + m_2$, $2n = m_2 - m_1$; note the symmetry under the substitution $\vartheta_- \leftrightarrow \vartheta_-, m \leftrightarrow n$), one finds the following non-vanishing matrix elements of ξ_1 and ξ_2 :

$$\begin{aligned} (j, m, n | \xi_1 | j + \frac{1}{2}, m - \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}) &= \left[\frac{(j-m+1)(j+n+1)}{2(2j+1)(j+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \\ (j, m, n | \xi_1 | j - \frac{1}{2}, m - \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}) &= \left[\frac{(j+m)(j-n)}{2(2j+1)j} \right]^{\frac{1}{2}} \\ (j, m, n | \xi_2 | j + \frac{1}{2}, m - \frac{1}{2}, n - \frac{1}{2}) &= \left[\frac{(j-m+1)(j-n+1)}{2(2j+1)(j+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \\ (j, m, n | \xi_2 | j - \frac{1}{2}, m - \frac{1}{2}, n - \frac{1}{2}) &= - \left[\frac{(j+m)(j+n)}{2(2j+1)j} \right]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

If the function u , in (6) and (7), is the state function $|i, m, n\rangle$, then $v_j = |j, m - \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}\rangle$ and $w_j = |j, m - \frac{1}{2}, n - \frac{1}{2}\rangle$, with $j = i \pm \frac{1}{2}$. The coefficients b_j and c_j in (7) are matrix elements of ξ_1^* and ξ_2^* , e.g.

$$\begin{aligned} b_j &= (j, m - \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2} | \xi_1^* | i, m, n) \\ &= (i, m, n | \xi_1 | j, m - \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}), \end{aligned}$$

and are immediately given by the four matrix elements listed above, with j replaced by i . The coefficients a_j appearing in (9) are then given by $a_j = b_j^2 + c_j^2$; hence

$$a_{i+\frac{1}{2}} = \frac{i-m+1}{2i+1}; \quad a_{i-\frac{1}{2}} = \frac{i+m}{2i+1}.$$

Inserting this into (10), the strong coupling energy spectrum is found to be

$$\varepsilon_{\infty} = 2i(i+1) - m.$$

On the Relation Between Scattering Phase and Bound States*)

by **J. M. Jauch.**

State University of Iowa, Department of Physics, Iowa City, Iowa, U.S.A.

(5. I. 1957.)

Abstract. The relation between phase shifts and bound states proved by LEVINSON for spherical symmetric potential functions satisfying certain regularity conditions is generalized for arbitrary interactions. The regularity condition of Levinson is replaced by a condition for the behavior of the scattering state wave functions at infinite energy. The proof of the relation given here shows that it is a simple consequence of the orthogonality and completeness relation for the eigenfunctions of the total energy operator.

1. Introduction.

It was shown by LEVINSON¹⁾ that the scattering phase $\delta(k)$ for S -states in a spherically symmetrical potential $V(r)$ is connected to the number n of bound S -states by the relation

$$\delta(0) - \delta(\infty) = n\pi \quad (1.1)$$

provided the potential satisfies the conditions

$$\left. \begin{aligned} \int_0^\infty r |V(r)| dr &< \infty \\ \int_0^\infty r^2 |V(r)| dr &< \infty \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

For many applications it would be desirable to have a generalization of this theorem for cases in which the interaction V is not necessarily a diagonal operator in configuration space. For such cases (1.2) will have to be replaced by another condition. It is the purpose of this note to supply such a condition which takes the place of (1.2) and to show that theorem (1.1) still holds under the new restriction imposed on the interaction operator.

*) Supported by the National Science Foundation.

The method of proof will be more elementary than the function theoretical method used by Levinson and others in connection with problems of this kind. In fact in the approach used here we shall show that the relation (1.1) is a simple consequence of the orthogonality and completeness relation for the set of eigenfunctions of the total energy operator $H = H_0 + V$. This is a property which must be assumed to hold for any reasonable quantum mechanical system. It leads us to believe that a theorem analogous to (1.1) must hold even in the case of field theoretical interactions. However, in this case the situation is complicated by the fact that inelastic scattering processes can occur which are accompanied by the production of new particles. The phase shifts for the elastic scattering furnish then no longer a complete description of scattering but they must be supplemented with additional information concerning the probability for the occurrence of various additional particles in the scattering process. This complication has so far prevented us from formulating a correspondingly simple relation for the interactions in field theory.

We shall find it convenient to use the operator formalism of the scattering theory. The simplicity and elegance of this procedure allows the derivation of the basic relations with great ease. Since this formalism has not been generally in use we shall give a brief review²⁾ of the main points in Sections 2 and 3.

In Section 4 we shall derive the relation between the wave operator and the phase shift which furnishes the needed link between the S -operator and the wave-operator. With all these preparations out of the way we give the proof of relation (1.1) in Section 5.

2. The Wave-operator.

In scattering theory one usually assumes that the total energy operator H of the system can be separated into two parts

$$H = H_0 + V \quad (2.1)$$

such that H_0 represents the total kinetic energy of the free particles and V their interaction energy. We shall not be concerned here with the complications which occur in multichannel reaction theory where this separation is not possible and shall assume such a decomposition exists.

We shall further assume that the eigenvalues of H_0 as well as H belong to the same continuum starting with a minimum value $E = 0$.

This can always be achieved by a suitable choice of additive constants in H and H_0 . The spectrum of H differs from that of H_0 in that H may have in addition a finite or countably infinite number of *bound states*. In order to avoid certain irrelevant complications we shall consider only the case that all the bound state eigenvalues E_α are below the continuum.

$$E_\alpha < 0. \quad (2.2)$$

The state vectors ω_q of the free particles are eigenstates of the operator H_0

$$H_0 \omega_q = E(q) \omega_q. \quad (2.3)$$

Here q stands for the eigenvalues of a complete set of commuting observables, all of which commute with H_0 . They may be a mixture of discrete and continuous variables. The state vectors ω_q are assumed to be normalized in accordance with

$$(\omega_q, \omega_{q'}) = \delta(q, q'). \quad (2.4)$$

The *scattering states* are represented by state vectors of the form

$$\Omega_q = \omega_q + \chi_q \quad (2.5)$$

where χ_q is the scattered wave, which vanishes for those portions in configuration space corresponding to large separations of the particles. The scattering states are solutions of the stationary state SCHRÖDINGER equation

$$H \Omega_q = E(q) \Omega_q. \quad (2.6)$$

The *bound states* E_α satisfy

$$H \Omega_\alpha = E_\alpha \Omega_\alpha. \quad (2.7)$$

They are normalized and orthogonal to the scattering states, because of (2.2)

$$(\Omega_\alpha, \Omega_q) = 0. \quad (2.8)$$

The "wave-matrix", defined by

$$(q | \Omega | q') \equiv (\omega_q, \Omega_{q'}) \quad (2.9)$$

can be looked upon as the matrix representation of the "wave operator" Ω , in the complete orthonormal system of the ω_q .

$$(\omega_q, \Omega \omega_{q'}) = (q | \Omega | q'). \quad (2.10)$$

It is therefore the linear operator which transforms the ω_q into the Ω_q according to

$$\Omega_q = \Omega \omega_q. \quad (2.11)$$

It is now easily recognized that Eq. (2.6) is the projection of the operator relation

$$H\Omega = \Omega H_0 \quad (2.12)$$

on the state vector ω_q . The relation (2.12) is the basic property of the wave operator. It is important to note that it does not define the operator Ω uniquely. Indeed if X is any operator which commutes with H_0 then

$$\Omega_1 = \Omega X \quad (2.13)$$

is also a solution of (2.12). If the system of state vectors (2.5) represents a complete system of scattering states then the converse is also true. We shall refer to the corresponding wave operators as complete.

If Ω is a complete wave operator which moreover satisfies the orthonormal condition

$$\Omega^* \Omega = I \quad (2.14)$$

then the operators $\Omega \Omega^*$ and

$$A = I - \Omega \Omega^* \quad (2.15)$$

are projection operators. If A is the zero operator then the system of scattering states is already a complete system and Ω is unitary. We shall refer to A as the *unitary deficiency*. In terms of the state vectors E_a it may be written as a sum over all bound states

$$A = \sum_{\alpha=1}^n \Omega_{\alpha} \Omega_{\alpha}^*. \quad (2.16)$$

From the orthogonality relation (2.8) follows that every wave operator satisfies

$$A\Omega = \Omega^* A = 0. \quad (2.17)$$

If the state vectors Ω_α are normalized according to (2.8) then the trace of $\Omega_\alpha \Omega_\alpha^*$ is

$$\text{Tr}(\Omega_\alpha \Omega_\alpha^*) \equiv (\Omega_\alpha, \Omega_\alpha) = 1. \quad (2.18)$$

Hence according to (2.16)

$$\text{Tr} A = n \quad (2.19)$$

where n is the total number of bound states. If (2.14) holds we may write this last equation as

$$\text{Tr} [\Omega^*, \Omega] = n. \quad (2.20)$$

In this relation we have succeeded in expressing the total number of bound states entirely in terms of the wave-operator. It is therefore the source of the relation (1.1) which we wish to derive.

This result can be extended if the system has integrals, that is operators which commute with the energy operators. In the most important cases a total angular momentum operator \mathbf{J} is an integral. Hence we shall assume that there exists such an operator with the usual commutation rules and such that

$$[H, \mathbf{J}] = 0 \quad \text{and} \quad [H_0, \mathbf{J}] = 0. \quad (2.21)$$

The operators \mathbf{J}^2 and J_3 are then commuting and can be simultaneously diagonalized with eigenvalues $j(j+1)$ and m ($-j \leq m \leq j$) respectively. The projection operator P_j which projects an arbitrary state vector into the subspace of total angular momentum j commutes then also with H and H_0 and hence with Ω . Thus we define

$$\Omega_j = P_j \Omega = \Omega P_j$$

which satisfies

$$H \Omega_j = \Omega_j H_0$$

and

$$\text{Tr} [\Omega_j^*, \Omega_j] = n_j \quad (2.22)$$

where n_j is the number of all the bound states with total angular momentum j .

Since the sum of all projection operators

$$\sum_j P_j = I$$

is equal to the unit operator, we obtain (2.20) from (2.22) by summing over all values of j .

We shall now also formulate the condition which is needed for the validity of Eq. (1.1). In order to do this, we rewrite the equation

$$[\Omega, \Omega^*] = A$$

in terms of the scattering wave-operator T defined by

$$T = \Omega - 1$$

$$[T, T^*] = A \quad (2.24)$$

We take the diagonal matrix element of this equation in an arbitrary representation

$$\int_{q'} \{ (q|T|q') (q|T|q')^* - (q'|T|q)^* (q'|T|q) \} = (q|A|q). \quad (2.25)$$

We have indicated the possibly mixed summation and integration over the intermediate variables q' by a symbolic integration sign. For the variables q we choose now the total energy E and a set of additional variables a to complete the system. The integration which occurs in (2.25) can then be written as the integral over E' of the expression

$$F(E E') \equiv \int_{a'} \{ (E a|T|E' a') (E a|T|E' a')^* - (E' a'|T|E' a')^* (E' a'|T|E a) \}.$$

We shall require that the integral

$$\int_{E' > E}^{\sim} F(E E') dE' < \infty \quad (2.26)$$

be absolutely and uniformly convergent with respect to the parameter E .

The significance of this requirement is the following. The Eq. (2.25) shows that in general a second integration over the variable q cannot be interchanged with the first integration over q' . If it could, then the antisymmetry of the integral would ensure that

$$\int_q (q|A|q) \equiv \text{Tr } A = n,$$

is always zero.

As we shall see below there are two reasons for this non-commutative property, one is a singularity of the integral at $E = E'$, and

the other is a possibly too weak convergence of the integral at $E \rightarrow \infty$. The first reason is always present and is therefore a characteristic property of the scattering operator. The second reason is considered a more or less unusual behaviour of the wave function for very large values of E . For instance it does not hold for interaction potentials which satisfy Levinson's condition (1.2). The condition (2.26) ensures that the contribution of the region $E \rightarrow \infty$ to the integral (2.25) vanishes. This will be shown explicitly below.

3. The Scattering Operator.

For convenience of reference we shall mention here four equivalent definitions of the S -operator.

We define for any complete wave-operator Ω , which is a solution of (2.12), a one-parameter family of operators

$$\Omega(\tau) = e^{iH_0\tau} \Omega e^{-iH_0\tau} \quad (3.1)$$

then the S -operator is defined by the relation

$$\Omega(+\infty) = S\Omega(-\infty). \quad (I)$$

A second definition is obtained in terms of the special operators Ω_+ and Ω_- which represent outgoing and ingoing scattered waves and which are given by the integrals³⁾

$$\Omega_+ = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \varepsilon \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon\tau + iH\tau} e^{-iH_0\tau} d\tau \quad (3.2)_+$$

$$\Omega_- = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \varepsilon \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon\tau + iH\tau} e^{-iH_0\tau} d\tau. \quad (3.2)_-$$

These two operators satisfy the initial and final conditions

$$I = \Omega_+(-\infty) = \Omega_- (+\infty) \quad (3.3)$$

and the orthonormal conditions

$$\Omega_+^* \Omega_+ = \Omega_-^* \Omega_- = I. \quad (3.4)$$

According to (I) they define the S -operator by either one of the relations

$$S = \Omega_+ (+\infty) \quad S^{-1} = \Omega_- (-\infty). \quad (3.5)$$

A second definition of S is now given by

$$S = \Omega_-^* \Omega_+. \quad (II)$$

Two more definitions can be given with the help of the operator

$$V(\tau) = e^{iH_0\tau} V e^{-iH_0\tau}$$

$$S = I - i \int_{-\infty}^{+\infty} V(\tau) \Omega_+(\tau) d\tau \quad (III)$$

$$S^{-1} = I + i \int_{-\infty}^{+\infty} V(\tau) \Omega_-(\tau) d\tau. \quad (IV)$$

The unitary property and the equivalence of these definitions can be easily proved⁴). It will be convenient for the following to define an operator

$$G_{\pm} = V \Omega_{\pm}. \quad (3.6)$$

4. Relation Between the Phase Shift and the Wave Operator.

In this section we shall restrict ourselves to a relativistic scalar particle and an interaction operator which does not permit any inelastic scattering (that is there shall be no creation of new particles in the scattering process). The latter condition is rather essential while the former is not. It would be easy to carry through the steps given below with only slight modifications to include the case of particles with spin. For the sake of clarity we shall refrain from doing so.

Under these assumptions the momentum vector \mathbf{k} represents a complete system of eigenvalues. We can use them for labelling the energy values and the matrix elements. Because of the rotational symmetry a more convenient system is the set of three variables k, j, m , where the first refers to $k = \sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2}$ the magnitude of the momentum, and j , and m are the total angular momentum and its projection in a fixed space direction. Because of the first of

our simplifying assumptions these three variables suffice for the complete identification of the states but it would be easy to include other internal degrees of freedom in the description, such as spin and isotopic spin.

All the operators which commute with \mathbf{J} are diagonal in the indices j and m and depend only on j . Hence we can write for the general matrix element of Ω for instance

$$(k j m | \Omega | k' j' m') = (k | \Omega_j | k') \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (4.1)$$

and similar expressions for all the other matrices which commute with \mathbf{J} . In all subsequent discussions we shall refer only to the submatrices such as $(k | \Omega_j | k')$ and omit the index j from all equations. It will be understood that the relations obtained will be valid for all j .

The transformation from the variables k to $k j m$ will involve a Jacobian which we shall keep distinct from the matrix elements. Thus we write for the matrix product of two matrices

$$(k | AB | k') = \int (k | A | k'' k) (k'' | B | k') k''^2 dk''. \quad (4.2)$$

The unit matrix is then represented by

$$(k | I | k') = \frac{1}{kk'} \delta(k - k'). \quad (4.3)$$

The energy is a function $E(k)$ which in the relativistic case would be given by

$$E(k) = \sqrt{k^2 + m^2}. \quad (4.4)$$

In any case it will be a monotonically increasing function of k . We shall need the Jacobian for the transformation from k to E which we denote by

$$\Delta = \frac{dE}{dk} > 0. \quad (4.5)$$

All operators which commute with H_0 are diagonal in k and k' . For instance for the S -matrix we have

$$(k | S | k') = \frac{1}{kk'} \delta(k - k') S(k). \quad (4.6)$$

The unitary property implies

$$S(k) S^*(k) = 1 \quad (4.7)$$

or

$$S(k) = e^{2i\delta(k)}. \quad (4.8)$$

The real quantity $\delta(k)$ is the *phase shift*.

We shall now relate the phase shift to the wave matrix or rather to the matrix representation of the operators G_+ (Eq. (3.6)). According to definitions III and IV we have

$$(k | S^{\pm 1} | k') = \frac{1}{kk'} \delta(k - k') \pm 2\pi i \delta(E - E') (k | G_{\pm} | k'). \quad (4.9)$$

Since

$$\delta(E - E') (k | G_{\pm} | k') = \delta(k - k') \frac{1}{A} G_{\pm}(k). \quad (4.10)$$

We obtain

$$S(k)^{\pm 1} = e^{\pm 2i\delta(k)} = 1 \pm \frac{k^2}{A} 2\pi i G_{\pm}(k). \quad (4.11)$$

It will be convenient in the following to define the new functions

$$g_{\pm}(k) \equiv \pi \frac{k^2}{A} G_{\pm}(k) \quad (4.12)$$

and to express the phase shift in terms of these functions

$$g_{\pm}(k) = -e^{\pm i\delta} \sin \delta. \quad (4.13)$$

5. Derivation of Relation (1.1).

We are now prepared for the derivation of Eq. (1.1). We start with Eq. (2.24) for any of the submatrices $(k | T | k')$. (In the following we shall work only with the Ω_+ wave operator and omit the +.)

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} k''^2 dk' \{ (k'' | T | k) (k'' | T | k') - (k | T | k'') (k' | T | k'')^* \} \\ = (k | A | k'). \end{aligned} \quad (5.1)$$

From (2.19) follows then

$$\int_0^{\infty} k^2 dk (k | A | k) = n. \quad (5.2)$$

We now express the left-hand side in terms of the phase shift via the expression²

$$(k|T|k') = \frac{(k|G|k')}{E' - E + i\epsilon} = -2\pi i \delta_+(E - E') (k|G|k'). \quad (5.3)$$

For the δ_+ -function we substitute the expression

$$\delta_+(\omega) = \frac{1}{2} \delta(\omega) + \frac{1}{2\pi i} \frac{1}{\omega}. \quad (5.4)$$

In the following all denominators are understood as principal values. We now separate the left-hand side of (5.1) into three parts

$$(k|A|k') = (k|A|k') + (k|B|k') + (k|C|k'). \quad (5.5)$$

The first part arises from products of two δ -functions when (5.4) is substituted into (5.3). This term has the form

$$(k|A|k') = 2\pi^2 \frac{k k'}{\sqrt{A A'}} \{ [G^*(k) (k|G|k') + (k'|G|k)^* G(k)] \\ - [(k|G|k') G^*(k') + G(k) (k'|G|k)^*] \} \delta(k - k') = 0. \quad (5.6)$$

It vanishes because only diagonal terms contribute and they vanish identically.

The second term in (5.5) originates in the mixed products of $\delta(\omega)$ and $1/\omega$ in the products of the δ_+ -functions. They have the form

$$(k|B|k') = \frac{\pi i}{E - E'} \left\{ \left[\frac{k^2}{A} G(k) - \frac{k'^2}{A'} G(k') \right] (k'|G|k)^* \right. \\ \left. + \left[\frac{k'^2}{A'} G^*(k') - \frac{k^2}{A} G^*(k) \right] (k|G|k') \right\}. \quad (5.7)$$

The contribution of these terms to the trace will be evaluated below.

The third term is

$$(k|C|k') = \int_0^\infty \frac{k''^2 dk''}{(E'' - E)(E'' - E')} [(k''|G|k)^* (k''|G|k') \\ - (k|G|k'') (k'|G|k'')^*]. \quad (5.8)$$

The trace of this term vanishes

$$\int_0^\infty k^2 (k|C|k) dk = 0 \quad (5.9)$$

provided the two integrations over k and k'' are interchangeable because the integrand is antisymmetrical. We shall now show that

this interchange is permissible provided condition (2.26) is satisfied. In order to see this we write for the integral in (5.8)

$$\int_{\dot{E}_0}^{\infty} \frac{dE''}{(E''-E)(E''-E')} F(E''; E, E') = (k|C|k') \quad (5.10)$$

thereby defining the function $F(E''; EE')$. The minimum energy is $E_0 = E(0)$. In the trace calculation (5.9) only the diagonal terms are involved, hence we define a function

$$\Phi(E'', E) = F(E''; E, E) = -\Phi(E, E''). \quad (5.11)$$

We now decompose the denominators in (5.8) according to

$$\frac{1}{(E''-E)(E''-E')} = \frac{1}{E-E'} \left(\frac{1}{E''-E} - \frac{1}{E''-E'} \right) \quad (5.12)$$

and develop the expression

$$\psi(E, E') \equiv \int F(E''; E, E') \left(\frac{1}{E''-E} - \frac{1}{E''-E'} \right) dE'' \quad (5.13)$$

in powers of $(E - E')$. Only the first order term

$$\psi(E, E') = -(E - E') \int \frac{\Phi(E'', E)}{(E''-E)^2} dE'' + \dots$$

needs to be considered in view of Eq. (5.9). Using this expression we now obtain for the left-hand side of (5.9)

$$\int_0^{\infty} k^2 (k|C|k) dk = - \int_{\dot{E}_0}^{\infty} dE \int_{\dot{E}_0}^{\infty} \frac{\Phi(E', E)}{(E'-E)^2} dE' \quad (5.10)$$

with

$$\Phi(E', E) = -\Phi(E, E').$$

The explicit expression for $\Phi(E'E)$ is

$$\Phi(E', E) = F'E'Ek'k \{ |(k'|G|k)|^2 - |(k|G|k)|^2 \}. \quad (5.11)$$

On account of the antisymmetry of $\Phi(E'E)$ the expression (5.10) vanishes provided the two integrations can be interchanged. This is the case if the inner integral is uniformly and absolutely convergent. In view of (5.3) this is equivalent to the uniform and absolute convergence of (2.26) which we have explicitly assumed. Hence (5.9) is established.

We now turn our attention to the expression (5.7) which may be expressed in terms of the function

$$g(k) = \frac{k^2}{A} G(k) \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} (k|B|k') &= \frac{i}{E-E'} \{ [g(k) - g(k')] (k'|G|k)^* \\ &\quad + [g^*(k') - g^*(k)] (k|G|k')^* \}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

In the limit $k' \rightarrow k$ we have

$$\lim_{k' \rightarrow k} \frac{1}{E-E'} [g(k) - g(k')] = \frac{1}{A} g'(k). \quad (5.12)$$

In view of (5.2) and (5.10) we obtain finally

$$n = \frac{i}{\pi} \int_0^\infty (g'(k) g^*(k) - g(k) g'^*(k)) dk. \quad (5.13)$$

By expressing this in terms of the phase shift $\delta(k)$ and $\delta'(k) \equiv d\delta/dk$ with (4.13) we find

$$n = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \delta' \sin^2 \delta dk. \quad (5.14)$$

This integral can be evaluated explicitly since

$$\delta' \sin^2 \delta = \frac{1}{2} \frac{d}{dk} \sigma$$

where $\sigma = \delta - 1/2 \sin 2\delta$. We obtain finally

$$n = \frac{1}{\pi} (\sigma(0) - \sigma(\infty)). \quad (5.15)$$

This relation is equivalent to the relation (1.1) which we wished to prove. In order to show this we put

$$\delta(0) = \alpha$$

$$\delta(\infty) = -n\pi + \alpha', \quad \alpha - \alpha' = \varphi$$

and obtain

$$n = \frac{1}{\pi} (n\pi + \varphi - \sin \varphi)$$

or

$$\varphi = \sin \varphi.$$

The only solution of the last equation is $\varphi = 0$. Thus (1.1) is established.

References.

- ¹⁾ N. LEVINSON, Kgl. Danske Vid. Selskab, Mat.-Fys. Medd. **25**, N^o 9 (1949).
- ²⁾ For greater details we refer to Chapter 7 of J. M. JAUCH and F. ROHRlich, Theory of Photons and Electrons, Addison-Wesley, Cambridge, 1955.
- ³⁾ The existence of these limits poses a difficult mathematical problem. It has not been possible to formulate the exact conditions which the two operators H and H_0 must satisfy in order to ensure the existence of these limits. If these limits do exist then the S -operator is definable by II for instance and always exists. Hence the solution of this problem would be of considerable importance for the proof of the existence of an S -operator.
- ⁴⁾ For details we refer to Chapter 7 of Reference 2, where the equivalence of (I) and (II) and the unitary property are proved. The equivalence of (III) and (IV) with the others can easily be supplied using the fundamental integral identity given in that reference.

Lebensdauer und Zerfallsschema von U^{235}

von E. Würger, K. P. Meyer und P. Huber.

(Physikalisches Institut der Universität Basel)

(10. I. 1957.)

Summary. The half life of U^{235} with respect to alpha-decay was measured by comparison of its alpha-activity with the U^{238} and U^{234} activities of a source of natural Uranium. As only one alpha-group of the U^{235} alpha-spectrum can be measured without interference from the other Uranium isotopes, some knowledge of the U^{235} decay-scheme is necessary for the calculation of its half life. Consequently the decay-scheme of U^{235} , proposed by GHIORSO, has been tested and verified in a scintillation-spectrometer by $\alpha-\gamma$ coincidences. Furthermore the conversion of the two γ -rays has been measured. The value of $6.84 \pm 0.15 \times 10^8$ years found for the half life of U^{235} is in agreement with the value of $7.13 \pm 0.16 \times 10^8$ years found by absolute activity measurement (FLEMING *et al.*, 1952).

1. Einleitung.

Die Kenntnis der Zerfallskonstanten von U^{235} spielt bei der Altersbestimmung von Uranerzen nach der Methode von NIER¹⁾ eine ausschlaggebende Rolle. Bekanntlich lässt sich dabei das massenspektrographisch gemessene Verhältnis der Häufigkeit von Actinium-Blei zu Uran-Blei $N(Pb^{207})/N(Pb^{206})$ folgendermassen als Funktion des Alters t des Erzes darstellen*):

$$\frac{N(Pb^{207})}{N(Pb^{206})} = \frac{N(U^{235})}{N(U^{238})} \frac{e^{\lambda_{235} t} - 1}{e^{\lambda_{238} t} - 1}. \quad (1)$$

Als Parameter gehen nur das gegenwärtige Häufigkeitsverhältnis und die Zerfallskonstanten von U^{235} und U^{238} ein. λ_{238} und das Häufigkeitsverhältnis $N(U^{235})/N(U^{238})$ im natürlichen Isotopengemisch sind mit hinreichender Genauigkeit bekannt¹⁾²⁾³⁾. Es bleibt somit nur noch der Wert der Zerfallskonstanten von U^{235} zu bestimmen.

*) N bezieht sich auf das Atomzahlen- und nicht auf das Massenverhältnis.

Als erster hat NIER¹⁾ unter Verwendung von Erzen, deren Alter t anderweitig bekannt war, λ_{235} aus Gleichung (1) bestimmt. Damit ist λ_{235} aber mit der Unsicherheit dieser anderen Altersbestimmungen behaftet.

Der direkte Weg einer absoluten Aktivitätsmessung an reinem U^{235} wurde von FLEMING u. a.²⁾ beschritten. Die Schwierigkeit dieser Messung wird durch die Tatsache illustriert, dass das Präparat von FLEMING mit einem Gehalt von 99,94% U^{235} immer noch eine U^{234} -Aktivität von 34,7% aufwies.

Eine andere Methode, die in der vorliegenden Arbeit benützt wird, schliesst den Wert von λ_{235} an den sehr genau bekannten Wert von λ_{238} ³⁾ an. Für das Verhältnis V der α -Aktivitäten der Uran-Isotopen 235 und 238 resp. 234 im natürlichen Gemisch gilt*):

$$V = \frac{N(U^{235}) \cdot \lambda_{235}}{N(U^{238}) \cdot \lambda_{238}} = \frac{N(U^{235}) \cdot \lambda_{235}}{N(U^{234}) \cdot \lambda_{234}}.$$

Es wird daher

$$\lambda_{235} = \lambda_{238} \cdot V \frac{N(U^{238})}{N(U^{235})}. \quad (2)$$

Die Messung von V ist somit äquivalent einer Bestimmung von λ_{235} . Dabei kommt es aber entscheidend darauf an, dass bei den Aktivitätsbestimmungen alle Komponenten der α -Feinstruktur der Uranisotopen mitberücksichtigt werden. Bei U^{238} und U^{234} wird die Messung der totalen α -Aktivität in der Ionisationskammer durch die Feinstruktur dieser beiden Uranisotopen^{4),5),6)} nicht gestört. Man misst aber bei beiden Isotopen noch je eine α -Komponente des U^{235} mit. Beim U^{235} dagegen lässt sich nur eine α -Komponente (Häufigkeit 85,6%) ohne Störung durch die übrigen Uranisotopen messen. Die von GHIORSO⁷⁾ bestimmte Feinstruktur der α -Strahlung des U^{235} geht daher entscheidend in die Messung ein. GHIORSO hat sein α -Spektrum mit dem gleichen 99,94% U^{235} -Präparat wie FLEMING aufgenommen. Sein Spektrum enthielt somit ebenfalls 34,7% U^{234} - α -Strahlung. Wir fanden es angebracht, das von GHIORSO einzig auf Grund dieses α -Spektrums vorgeschlagene Zerfallsschema von U^{235} mit Hilfe von α - γ -Koinzidenzen zu überprüfen.

Bei der Messung von V selbst, die mit Ionisationskammer und Impulsspektrograph durchgeführt wurde, handelt es sich gegenüber früheren Autoren^{8),9),10)} um Verbesserungen hinsichtlich Auflösung des α -Spektrums und der statistischen Messgenauigkeit.

*) U^{234} und U^{238} stehen im radioaktiven Gleichgewicht.

2. Überprüfung des Zerfallsschemas von U^{235} mit Hilfe von α - γ -Koinzidenzen.

2.1. Einleitung.

In dem von GHIORSO⁷⁾ vorgeschlagenen Zerfallsschema (Fig. 1) wurden von ihm die drei α -Linien hinsichtlich Energie und Häufigkeit gemessen. γ_I wurde von MACKLIN¹¹⁾ und SCOTT⁴⁾ 12) an Uranpräparaten mit einer Energie von 162, resp. 167 keV (Absorptionsmessungen) festgestellt. BELL u. a.⁴⁾ 13) stellten im Szintillationspektrometer neben γ_I (184 keV) vier weitere Linien fest, deren

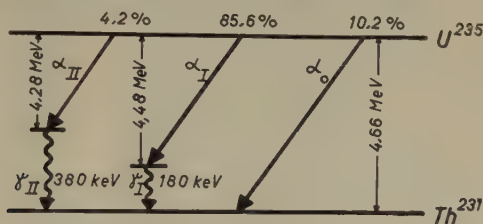


Fig. 1.

Zerfallsschema von U^{235} , vorgeschlagen von GHIORSO⁷⁾. Die Prozent-Zahlen geben die Häufigkeit (g) der einzelnen Feinstruktur-Komponenten an.

schwächste γ_{II} entsprechen würde. S. A. E. JOHANSSON²⁴⁾ fand ebenfalls verschiedene γ -Linien, die nur teilweise mit denen von BELL u. a. übereinstimmen. Bei der im folgenden durchgeführten Überprüfung des Zerfallsschemas mit Hilfe von α - γ -Koinzidenzen sollen im Szintillationsspektrometer auch die Energien von α_I , α_{II} , γ_I , γ_{II} sowie die Konversionskoeffizienten der beiden γ -Linien bestimmt werden.

2.2. Apparatur.

2.21. Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung (Fig. 2) besteht aus zwei einzeln oder in Koinzidenz geschalteten NaJ (Tl)-Szintillationszählern zur Registrierung der α - und γ -Strahlung. Die Energie der α - oder der γ -Strahlung kann wahlweise mit einem photographischen Impulsspektrographen¹⁴⁾ 16) gemessen werden. Zur Auslösung des Impulsspektrographen können entweder die α - oder die γ -Strahlen oder deren Koinzidenzen verwendet werden.

2.22. Uranpräparat.

Als Quelle verwendeten wir einen homogenen U_3O_8 -Film (Kreisfläche von 12 mm Durchmesser), der aus 3 cm³ einer 0,1 %-Uranylacetatlösung von 80° C bei einer Stromdichte von 1,5 mA/cm² in-

nerhalb von 40 Minuten elektrolytisch auf einer Platin-Kathode niedergeschlagen wurde. Diese bestand aus einem sorgfältig entfetteten und polierten Pt-Blech von 18 mm Durchmesser und 0,065 mm Dicke und diente im weiteren als Quellenträger. Um das $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Lösung zu bringen, musste mit Essigsäure auf $\text{pH} = 4,7$ angesäuert werden. Die Homogenität der

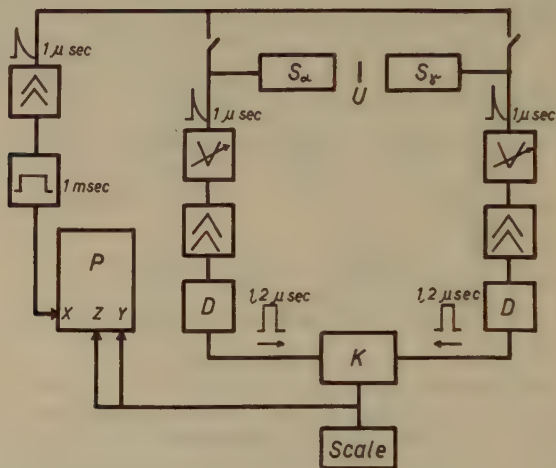


Fig. 2.

Versuchsanordnung.

U	U_3O_8 -Quelle.	K	Koinzidenzstufe.
S_α	Szintillationszähler für α -Teilchen.	P	Photographischer Impulsspektrograph mit den Eingängen für:
S_γ	Szintillationszähler für γ -Strahlung.	X	Energimessung.
χ	Regulierbarer Abschwächer.	Y	Häufigkeitsmessung
D	Diskriminator und Trigger.	Z	Hellsteuerung.

Schicht konnte durch ein Pt-Rührwerk, das gleichzeitig Anode war, verbessert werden. Die Tourenzahl des Rührwerks betrug 500 Umdrehungen pro Min. Die so erzeugten homogenen und gut haftenden Schichten zeigten die „Farben dünner Blättchen“. Das verwendete Uran war auf 5,7% U^{235} angereichert*).

2.23. Anordnung der Szintillationskristalle und der Uranquelle (Fig. 3).

Das Uranpräparat wurde so zwischen die Kristalle gebracht, dass die oben beschriebene Pt-Unterlage auf die γ -Seite zu liegen kam. Zur Registrierung der α -Strahlung wurde ein dünner quaderförmiger

*) Siehe Seite 172. Das angereicherte U^{235} -Präparat wurde vom Laboratorium voor Massaspectrografie, Amsterdam, hergestellt.

NaJ (Tl)-Kristall ($12 \times 12 \times 2$ mm) verwendet. Um eine gute Auflösung des α -Spektrums zu erzielen, war es von entscheidender Bedeutung, die Kristallfläche, in die die α -Partikel eingestrahlt werden sollten, als frische Spaltfläche im Trockenschrank (relative Luftfeuchtigkeit $< 10\%$) herzustellen und unmittelbar darnach den Kristall in die Fassung (Fig. 3) einzusetzen. Nach Zugabe von

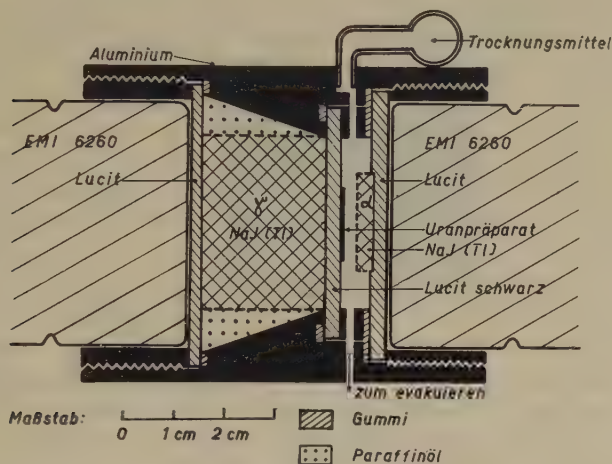


Fig. 3.

Anordnung der NaJ(Tl)-Kristalle und der Uranquelle zur Registrierung von α - γ -Koinzidenzen.

Natrium als Trocknungsmittel wurde der Hohlraum der Fassung evakuiert. Als Kitt zur Erzielung des optischen Kontaktes zwischen Kristall und Lucitunterlage diente eine hochviskose Lösung von Polystyrol, die auch im Vakuum keinerlei Luftblasen bildet¹⁷⁾. Szintillatoren, die nach diesem Verfahren präpariert wurden, zeigten während ca. 2 Monaten α -Linien unveränderter Halbwertsbreite. Zur Registrierung der γ -Strahlung diente ein zylindrischer NaJ(Tl)-Kristall von 35 mm Durchmesser und 24 mm Höhe. Der Kristall war mit Paraffinöl umgeben, das gleichzeitig den optischen Kontakt mit der Lucitunterlage herstellte. Damit keinerlei Kopplung der beiden Photomultiplier durch das Fluoreszenzlicht des NaJ stattfinden konnte, wurde die 3 mm starke Wand zwischen den beiden Zählern aus schwarzem Lucit hergestellt. Da diese gleichzeitig als Reflektor dient, war sie beidseitig spiegelnd veraluminisiert. Zur Herstellung des optischen Kontaktes zwischen den Multipliern und den beiden äusseren Lucitplatten diente Silicon-Fett.

2.24. Photomultiplier.

Um die für die α -Spektren erforderliche hohe Auflösung zu erzielen, verwendeten wir Multiplier vom Typ EMI 6260 mit ausgesucht hoher Photoempfindlichkeit. Impulsspektrogramme mit kollimierter Cs^{137} - γ -Strahlung und NaJ-Szintillatoren ergaben Halbwertsbreiten der Photolinie von 7,9% resp. 8,3%, was einer

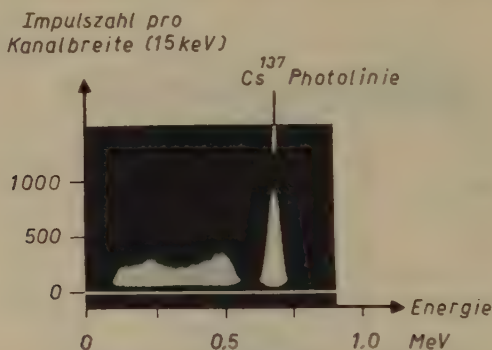


Fig. 4.

Spektrum der Cs^{137} - γ -Strahlung, registriert mit Hilfe eines NaJ(Tl)-Szintillationszählers (11 400 Impulse, Expositionszeit 1,9 Min.). Testaufnahme zur Prüfung der Photokathode des auf der α -Seite verwendeten Multipliers.
Halbwertsbreite der Photolinie 7,9%.

Empfindlichkeit von 1340 resp. 1230 Photoelektronen pro MeV entspricht (Fig. 4). Auf der α -Seite der Anordnung wurde der bessere der beiden Multiplier verwendet.

2.25. Koinzidenzanordnung.

Die Koinzidenzanordnung besaß ein Auflösungsvermögen von $1,2 \mu\text{s}$. Die Zahl der zufälligen Koinzidenzen wurde direkt durch Einschalten von Laufzeitketten von $2 \mu\text{s}$ in die Impulskanäle bestimmt. Am Ausgang der Koinzidenzanordnung konnten durch einfache Umschaltung entweder die Impulse der einzelnen Kanäle oder die Zweifachkoinzidenzen abgegriffen werden. Alle wesentlichen Spannungen und Verstärker waren ausreichend stabilisiert.

2.26. Impulsspektrograph.

Ein einfacher photographischer Impulsspektrograph¹⁴⁾ diente zum Aufzeichnen der Spektren. Jeder photographisch aufgezeichnete Impuls wurde zudem in einem Zählwerk registriert. Die Auslösung und die Hellsteuerung der Braun'schen Röhre des Impulsspektrographen erfolgte durch die Ausgangsimpulse der Koinzidenz-

anordnung. Die Energieskala wurde hinsichtlich ihrer Linearität mit Testimpulsen geprüft. Die grössten Abweichungen von der Linearität betragen (bei grosser Abszisse) 2,5%. Bei allen Zahlenangaben (ebenfalls an den Energieskalen der reproduzierten Spektren) sind entsprechende Korrekturen bereits angebracht. Die Intensität wird in Impulsen pro „Kanalbreite“ angegeben. „Kanalbreite“ bedeutet hier die Halbwertsbreite einer mit Testimpulsen erzeugten, künstlichen monochromatischen Linie. Die Ordinate der Spektrogramme gibt die Intensität der Linien angenähert linear wieder, da statt einem Graukeil¹⁶⁾ eine exponentielle Zeitablenkung verwendet wurde, die die logarithmische Registrierung der photographischen Platte näherungsweise kompensiert. Die Linearität wurde mit Testimpulsen überprüft. Die maximalen Abweichungen vom linearen Gang betragen ca. 10%. Da die photographische Häufigkeitsskala nur zur Beurteilung statistischer Schwankungserscheinungen benützt wird, ist diese Genauigkeit ausreichend. Für kleinere Impuls-Frequenzen wurden bereits 4 Impulse am gleichen Ort als Schwärzung registriert (Agfa Isochrom-Platte 18/10 DIN); für grössere dagegen wurde die Schwellenschwärzung auf 90 Impulse am gleichen Ort eingestellt (Gevaert Extra Ortho-Platte ca. 4/10 DIN).

2.3. Messungen.

2.31. α -Spektrum von U^{235} gemessen in Koinzidenz mit der γ -Strahlung des Th^{231} .

GHIORSO bestimmte die Energien der U^{235} - α -Teilchen zu:

$$E(\alpha_0^{235}) = 4,58 \text{ MeV}; E(\alpha_I^{235}) = 4,40 \text{ MeV}; E(\alpha_{II}^{235}) = 4,20 \text{ MeV}.$$

In dem von uns benutzten, an U^{235} angereicherten Präparat, wurde bei der massenspektrographischen Separierung aus dem natürlichen Isotopengemisch das U^{234} nicht viel schlechter (0,79-fach*) angereichert als das U^{235} . Wegen der im Vergleich zum U^{235} kurzen Halbwertszeit des U^{234} , rührt die α -Strahlung unseres Präparates zu 82% vom U^{234} her*). Es war deshalb zu erwarten, dass das Spektrum der α -Strahlung zur Hauptsache aus einer einzigen Linie, der U^{234} - α -Linie besteht (Fig. 5). Die α -Linie des U^{235} fehlt, wie ein Vergleich mit Fig. 6 (α -Spektrum des natürlichen Isotopengemisches) zeigt.

Registriert man dagegen nur diejenigen α -Teilchen, die in Koinzidenz mit γ -Quanten auftreten (Fig. 7b), so tritt eine α -Linie auf, die relativ zur U^{234} - α -Linie gegen kleinere Energien verschoben ist (α_I^{235} -Linie). Die U^{234} - α -Linie selbst ist aber verschwunden. Fig. 7a und 7c geben das α -Spektrum ohne Koinzidenzsteuerung (wie

*) Siehe Seite 172.

Impulszahl pro
Kanalbreite (134 keV)

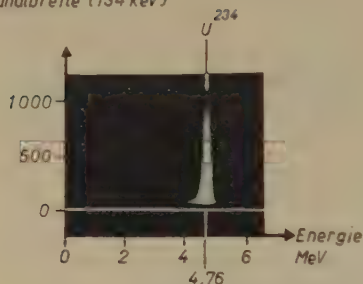


Fig. 5.

Gesamt α -Spektrum des angereicherten Uranpräparates. Nur die U^{234} -Linie erscheint. (2400 Impulse, Expositionszeit 4,5 Min.).

Impulszahl pro
Kanalbreite (110 keV)

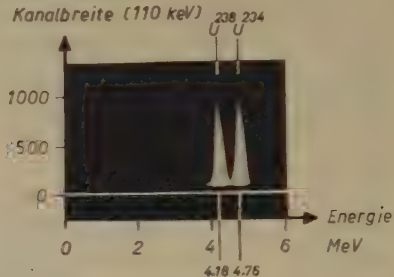


Fig. 6.

α -Spektrum des natürlichen Isotopen-gemisches von Uran. (4400 Impulse, Expositionszeit 40 Min.)

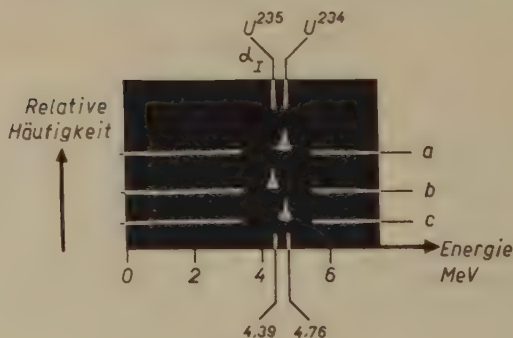


Fig. 7.

α -Spektrum des angereicherten Uranpräparates.

a und c Ohne Koinzidenz-Steuerung des Impulsspektrographen*) (je ca. 750 Impulse, Expositionszeit je 1 Min.).

b Mit Koinzidenz-Steuerung des Impulsspektrographen. Diskriminierung der γ -Energie bei 67 keV, der α -Energie bei 450 keV (ca. 1100 Impulse, Expositionszeit 260 Min.).

*) Beim Energiewert der Koinzidenzlinie sieht man auch in Aufnahme a eine merkliche Schwärzung. Diese rührt von der Summation der unterschwelligen Vorbelichtung in a mit der ebenfalls unterschwelligen Nachbelichtung durch b her. In Aufnahme c fehlt die Nachbelichtung durch b; dementsprechend tritt die fragliche Schwärzung nicht auf.

Fig. 5) vor und nach Aufnahme 7b wieder. Das Verhältnis der Expositionszeiten von 260 Min. für Fig. 7b (Koinzidenz) gegenüber 1 Min. für die Aufnahmen 7a und 7c (ohne Koinzidenz-Steuerung) zeigt, in welchem Ausmass die U^{234} - α -Linie mit der Koinzidenzanordnung unterdrückt wird.

Die Eichung der Energieskala erfolgte mit Hilfe der α -Linien von U^{234} und U^{238} . Die Energie der in Koinzidenz erscheinenden α_I^{235} -Linie ergibt sich hieraus zu $4,390 \pm 0,015$ MeV, was unter Berücksichtigung der Energie des Rückstosskernes von 76 keV eine Niveaudifferenz zwischen dem Grundzustand des U^{235} -Kernes und einem ersten angeregten Zustand des Th^{231} -Kernes (Fig. 1) von $4,466 \pm 0,015$ MeV bedeutet. Dies stimmt mit der von GHIORSO für die Linie α_I^{235} angegebenen Niveaudifferenz von 4,48 MeV sehr gut überein. Um die α_I^{235} -Linie in Koinzidenz zu erhalten, wurde auf der γ -Seite bei 67 keV diskriminiert. Eine Erhöhung der Diskriminierung auf 233 keV bringt die Linie bei sonst unveränderten Versuchsbedingungen zum Verschwinden, was mit der Energie von 180 keV für γ_I^{235} ⁴⁾⁷⁾ konsistent ist. Dass es sich wirklich um α - γ -Koinzidenzen des U^{235} handelt, zeigte eine Messung mit Uran im natürlichen Isotopengemisch, bei der praktisch keine Koinzidenzen auftraten.

Im weiteren wurde nun versucht, die von GHIORSO gemessene schwache Linie α_{II}^{235} (4,2%) in Koinzidenz nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurden analoge Aufnahmen wie Fig. 7, nun aber mit längerer Belichtungszeit (560 Min.) und mit empfindlicherem Plattenmaterial ausgeführt. Um die Linie α_I^{235} auszuschliessen, wurde auf der γ -Seite bei 300 keV diskriminiert. Die Resultate zeigt Fig. 8. Hier sind die statistischen Schwankungen in der Linienform bereits sehr erheblich, da schon 4 Impulse am gleichen Ort eine Schwärzung ergeben. Insgesamt enthält die in Koinzidenz gemessene α_{II}^{235} -Linie (Fig. 8b) nur 131 Impulse. Fig. 8a und 8c zeigen mit einer Belichtungszeit von je 0,13 Min. (zeitlich vor und nach Aufnahme 8b) das α -Spektrum ohne Koinzidenz-Steuerung. Die in Koinzidenz auftretende α_{II}^{235} -Linie erscheint hier noch stärker nach kleineren Energien verschoben wie die α_I^{235} -Linie (Fig. 7b). Ihre Energie ergibt sich zu $4,175 \pm 0,044$ MeV, sodass die entsprechende Niveaudifferenz zwischen dem Grundzustand des U^{235} -Kernes und einem zweiten angeregten Zustand des Th^{231} -Kernes (Fig. 1) $4,251 \pm 0,044$ MeV beträgt, in Übereinstimmung mit dem von GHIORSO gemessenen Wert von 4,28 MeV. Analog wie bei der α_I^{235} -Linie konnten die α - γ -Koinzidenzen auch für die α_{II}^{235} -Linie zum Verschwinden gebracht werden, indem für die γ -Strahlung oberhalb der von GHIORSO vorgeschlagenen Energie der γ_{II}^{235} -Linie von 380 keV diskriminiert wurde, nämlich bei 418 keV.

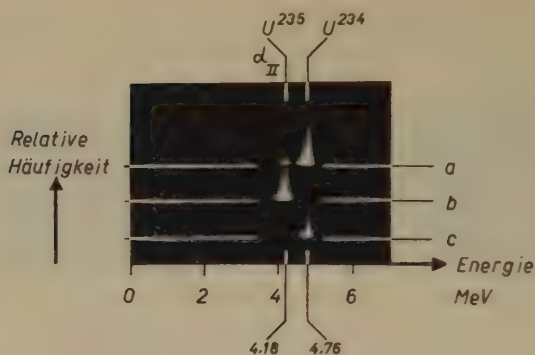


Fig. 8.

α -Spektrum des angereicherten Uranpräparates.

- a* und *c* Ohne Koinzidenz-Steuerung des Impulsspektrographen*) (je ca. 100 Impulse, Expositionszeit je 0,13 Min.).
b Mit Koinzidenz-Steuerung des Impulsspektrographen. Diskriminierung der γ -Energie bei 300 keV, der α -Energie bei 450 keV. (131 Impulse, Expositionszeit 560 Min.)

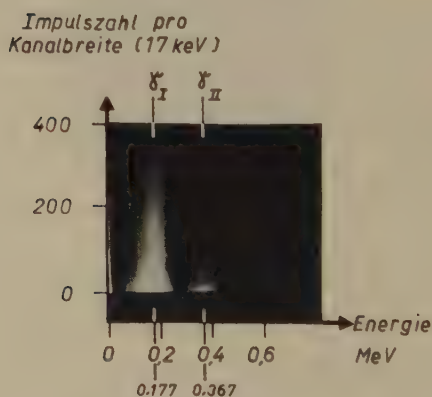


Fig. 9.

Spektrum der γ -Strahlung von Th^{231} in Koinzidenz mit α -Strahlung von U^{235} . Diskriminierung im γ -Kanal bei 67 keV, im α -Kanal bei 450 keV. (1336 Impulse in 290 Min.). Schwellenschwärzung durch 4 Impulse am gleichen Ort.

*) Siehe Fussnote auf Seite 164.

2.32. γ -Strahlung von Th^{231} gemessen in Koinzidenz mit der α -Strahlung des U^{235} .

Die Eichung der Energieskala erfolgte mit den Photolinien von Cs^{137} und In^{111} . Eine Messung des Th^{231} - γ -Spektrums ohne Hilfe von Koinzidenzen war von vornherein unmöglich. Beim Volumen des benutzten NaJ-Kristalls von 23 cm^3 war ein Nulleffekt von 2100 Impulsen pro Min. zu erwarten, gegenüber einem γ -Effekt von ca. 10 Impulsen pro Min.

Fig. 9 zeigt das Spektrum der γ -Strahlung des benutzten Uranpräparates, das in Koinzidenz mit der α -Strahlung festgestellt wurde. Die Diskriminierung im α -Kanal lag bei 450 keV, im γ -Kanal bei 67 keV, so dass die 53 keV γ -Strahlung des U^{234} ^{4) 5)} nicht mehr in Erscheinung trat. Man erkennt zwei γ -Linien, eine intensivere bei $177 \pm 23\text{ keV}$ und eine schwächere bei $367 \pm 31\text{ keV}$. Damit sind die im Zerfallsschema von GHIORSO erwarteten Linien γ_I^{235} und γ_{II}^{235} in Koinzidenz nachgewiesen. Seine γ -Energien von 180 resp. 380 keV stimmen gut mit unseren Messungen überein.

Im Gegensatz zu der in Fig. 4 aufgenommenen Cs^{137} - γ -Linie ist die Auflösung für das oben angegebene γ -Spektrum viel schlechter. Um eine hohe Koinzidenz-Ausbeute zu erhalten, musste ein schlechtes Energieauflösungsvermögen für die γ -Strahlung in Kauf genommen werden. Dies ist in der Hauptsache bedingt durch die nicht kollimierte Einstrahlung, die flächenhafte Quelle und den grossen NaJ(Tl)-Kristall. Der Zweck der Messung war eine Identifizierung der beiden γ -Linien in Koinzidenz. Hierfür reicht die erzielte Genauigkeit der Energiemessung von 13% resp. 8,5% aus.

Ferner wurde die Anzahl der α - γ -Koinzidenzen in Abhängigkeit von der γ -Diskriminierung gemessen (Fig. 10). Das so erhaltene integrale γ -Spektrum zeigt einen nahezu energieunabhängigen Untergrund von $0,296 \pm 0,020$ Koinzidenzen pro Min., der auch nach Entfernen des Uranpräparates verblieb. Das der 380 keV γ -Linie zuzuordnende Plateau ist zwischen 220 und 320 keV deutlich zu erkennen. Das zur 180 keV γ -Linie gehörende Plateau zeigt sich zwischen 50 und 120 keV. Unterhalb 50 keV tritt ein weiterer Anstieg auf, der der 53 keV-Linie des U^{234} zugeordnet werden muss. Es handelt sich bei diesem Anstieg weder um Untergrund-Koinzidenzen, noch um zufällige Koinzidenzen. Letztere sind in Fig. 10 bereits subtrahiert und betragen maximal 1,7% der wahren Koinzidenzen. Der Anstieg der Kurve unterhalb 50 keV ist somit wahren α - γ -Koinzidenzen zuzuordnen und nach den über den α -Zerfall von U^{234} bekannten Daten ^{4) 5) 6)} auch zu erwarten, wie folgende Abschätzung zeigt: Die fragliche Feinstruktur-Komponente von

U^{234} tritt mit 26% Häufigkeit auf. Mit dem verwendeten Uranpräparat sind in unserer Anordnung ohne Berücksichtigung der Konversion der 53 keV γ -Linie rund 15 zugehörige Koinzidenzen pro Min. zu erwarten. Die γ -Linie ist stark¹⁵⁾, aber nicht völlig^{4) 5) 13)} konvertiert. Der von uns beobachtete Anstieg von mindestens einem Koinzidenzimpuls pro Min. führt daher zu keinem Widerspruch, falls der Konversionskoeffizient der 53 keV γ -Linie kleiner als 14 ist.

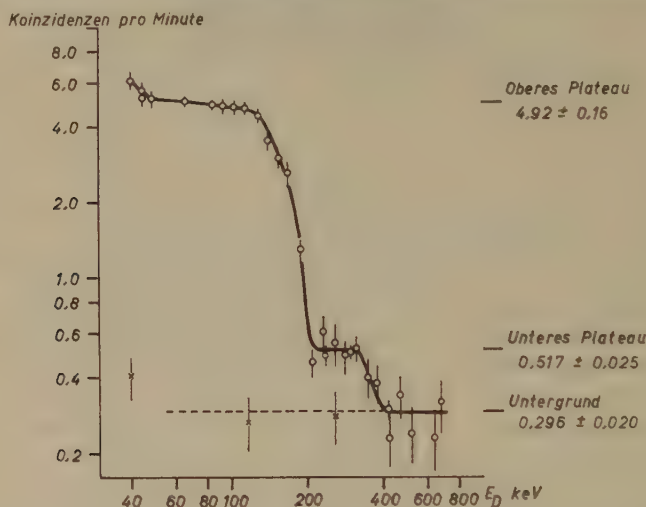


Fig. 10.

α - γ -Koinzidenzen des U^{235} in Abhängigkeit von der Diskriminierung im γ -Kanal. E_D ist die Energie der Compton- oder Photoelektronen, bei der im γ -Zähler diskriminiert wird.

○ Messpunkte mit Uranpräparat. × Messpunkte ohne Uranpräparat.

Die Begrenzung unserer Messungen gegen kleinere γ -Energien hin war durch die Absorption des Quellenträgers (Pt-Folie) vorgegeben. Beim tiefsten Messpunkt (40 keV) sowie am Ort der K-Absorptionskante (78,6 keV) war die γ -Durchlässigkeit in der Normalrichtung nur noch 29%. Die 53 keV γ -Linie des U^{234} fällt gerade zwischen die K- und L-Kante des Pt und kommt daher zu 58% durch, während die beiden U^{235} - γ -Linien zu 87% (180 keV) und zu 97,5% (380 keV) durchgelassen werden. Figur 10 zeigt weiterhin, dass die Diskriminierung der γ -Strahlen bei 67 keV, wie sie in der Fig. 7 und 9 angewendet wurde, die U^{234} α - γ -Koinzidenzen des 53 keV-Niveaus unterdrückt. Das zweite angeregte Niveau des U^{234} wird bei 170 keV erwartet^{4) 5) 6)} und muss α - γ -Koinzidenzen mit $E_\gamma = 118 \pm 2$ keV liefern, die sich in Fig. 7, 9 und 10 den U^{235} -Koinzidenzen überlagern. Die Störung ist aber aus Intensitätsgründen be-

langlos: VALLADAS⁶⁾ schätzt die Häufigkeit dieses seltenen Überganges zu 3—4 Promille ab; relativ zu den U^{235} - α -Zerfällen in unserem Präparat würde das (unter Berücksichtigung eines Konversionskoeffizienten von 0,5) 4—5 % ausmachen. In Fig. 7 sieht man nichts von einer entsprechenden α -Linie bei 4,59 MeV. Auch in Fig. 9 kann dieser Beitrag bei 118 keV den Schwerpunkt der 180 keV γ -Linie nicht merklich beeinflussen. In Fig. 10 dagegen ist möglicherweise die leichte Neigung des oberen Plateaus, das gerade bei 120 keV beginnt, zum Teil durch diesen Effekt bedingt. Die Fehler-schranke der verwendeten mittleren Plateauhöhe ($\pm 3,25\%$) wurde so gewählt, dass das Plateau in seiner ganzen Ausdehnung eingeschlossen ist.

Um aus den Plateauhöhen in Fig. 10 auf die Konversionskoeffizienten der beiden γ -Linien schliessen zu können, benötigen wir noch deren Ansprechwahrscheinlichkeiten.

2.33. Bestimmung der Ansprechwahrscheinlichkeiten des NaJ-Zählers für γ -Strahlung.

Die Ansprechwahrscheinlichkeit (ε) gut kollimierter, weicher γ -Strahlung aus einer punktförmigen Quelle lässt sich für einen grossen zylindrischen NaJ-Kristall bei axialer Einstrahlung recht genau berechnen¹⁸⁾. Durch Messung unter diesen Bedingungen konnte die Quellstärke eines In^{111} -Präparates auf 5 % genau bestimmt werden.

Eine zweite Indiumquelle, deren Form gleich war wie diejenige der Uranquelle, wurde durch Relativmessung an die erste angeschlossen und dann an Stelle des Uran-Präparates in die Versuchsanordnung eingebracht. Als Quellenträger musste natürlich eine genau gleiche Pt-Folie wie bei den Uranversuchen verwendet werden. Auf diese Weise lässt sich das Raumwinkel-Integral der Ansprechwahrscheinlichkeit $A_\gamma = \int \varepsilon d\omega$ für die In^{111} - γ -Strahlung bei identischer geometrischer Anordnung wie in den Uranexperimenten bestimmen. Schliesslich müssen die so gewonnenen A_γ -Werte noch auf die Energie der U^{235} - γ -Strahlung umgerechnet werden.

Umrechnungen von Ansprechwahrscheinlichkeiten ε auf andere Energien lassen sich wegen der erheblichen Absorption der Compton-Streustrahlung in grossen Kristallen nur für zwei spezielle Diskriminierungen des Zählers durchführen. Entweder muss so diskriminiert werden, dass nur die Photolinie registriert wird. Für diesen Fall gibt MAEDER¹⁸⁾ den „effektiven“ Anteil des Koeffizienten der Photoabsorption $\mu_{P\text{ eff}}$ am totalen Absorptionskoeffizienten μ_{total} in Abhängigkeit von den Kristalldimensionen und der γ -Energie an. Oder aber es muss nahe bei der Energie Null diskriminiert werden. Dann

setzt sich der Absorptionskoeffizient für die untersuchten γ -Energien aus den Koeffizienten für die Photoabsorption μ_P und die Compton-Streuung μ_C zusammen. Solange man keine Absorption der Compton-Streustrahlung betrachtet, ergäbe sich μ_C einfach durch Integration des differentiellen Compton-Querschnittes*) über das Gebiet zwischen der diskriminierenden Energie E_D und der „Compton-Spitze“. In Wirklichkeit spielen aber Mehrfachprozesse in grossen Kristallen eine erhebliche Rolle¹⁸⁾, so dass der Beitrag an den Wert von μ_C , der durch die Integration zwischen den Grenzen E_D und Null hinzukommt, berücksichtigt werden muss; dies allerdings mit einem Gewicht, das je nach Form und Grösse des Kristalls irgendwo zwischen Null und Eins liegt. Da in unserem Falle nicht kollimierter Einstrahlung eine Berechnung dieses Gewichtes völlig aussichtslos ist, führen wir je die Hälfte des fraglichen Beitrages als Korrektur und als Fehler in unseren Absorptionskoeffizienten ein. Je tiefer man E_D wählt, um so kleiner kann man diesen Fehler machen, der im übrigen entscheidend von der γ -Energie, das heisst vom Verhältnis μ_C/μ_P abhängt.

Tabelle 1.

Integrale Ansprechwahrscheinlichkeit des γ -Zählers. $A_\gamma = \int \epsilon d\omega$.

Für das Verhältnis von zwei A_γ -Werten ist der Messfehler erheblich kleiner, als wie es einem Quotienten aus 2 Tabellen-Werten entsprechen würde. E_D bedeutet die Energie der Compton- oder Photoelektronen bei der im γ -Zähler diskriminiert wird.

γ -Strahler	Bezeichnung der γ -Linie	γ -Energie (keV)	E_D (keV)	Integrale Ansprechwahrscheinlichkeit des γ -Zählers A_γ
In ¹¹¹		172	67	0,174 \pm 0,011
In ¹¹¹		247	67	0,189 \pm 0,012
U ²³⁵	γ_I	180	86	0,179 \pm 0,013
U ²³⁵	γ_{II}	380	86	0,146 \pm 0,011
U ²³⁵	γ_{II}	380	300*)	0,124 \pm 0,012

*) E_D unterhalb der Photolinie, aber noch oberhalb der Compton-Spitze.

Mit Hilfe der so gefundenen Absorptionskoeffizienten und dem Weglängenspektrum der Strahlung im NaJ-Kristall wurden die Relativwerte der integralen Ansprechwahrscheinlichkeiten A_γ für die beiden Indiumlinien (172 und 247 keV) und die beiden Uranlinien (180 und 380 keV) berechnet. Die merkliche Absorption der In¹¹¹- und U²³⁵- γ -Strahlung im Quellenträger (Pt-Folie) wurde bei der Berechnung der Relativwerte bereits berücksichtigt und zwar

*) Differentiation nach der Energie der Compton-Elektronen.

wiederum mit Hilfe eines Weglängenspektrums. Die berechneten Relativwerte der integralen Ansprechwahrscheinlichkeiten für In^{111} gestatten es, zunächst eine Aufteilung der gemessenen Bruttoansprechwahrscheinlichkeit auf die beiden In^{111} - γ -Linien (172 und 247 keV) vorzunehmen und daraus die Absolutansprechwahrscheinlichkeiten der U^{235} - γ -Linien (180 und 380 keV) zu berechnen (Tabelle 1).

2.34. Konversionskoeffizienten und relative Intensitäten der beim U^{235} - α -Zerfall auftretenden γ -Strahlung.

Zahlenmässig ist über die Konversion der γ -Strahlung, die beim U^{235} - α -Zerfall auftritt, nichts bekannt. MACKLIN¹¹⁾ erwartet geringe Konversion für γ_I^{235} auf Grund seiner im γ -Zählrohr beobachteten Stosszahlen. Die Konversionskoeffizienten sollen im folgenden mit Hilfe von α - γ -Koinzidenzen bestimmt werden:

Es sei g_i die Häufigkeit einer einzelnen Feinstrukturkomponente i im Zerfallsschema des U^{235} (Fig. 1). N_{235} ist die Zahl der U^{235} -Zerfälle pro Min. in unserem Präparat. Dann wird die Zahl der registrierten α - γ -Koinzidenzen für die Feinstrukturkomponente i :

$$K_i = k_i g_i N_{235} A_\alpha A_{\gamma,i} \quad (i = I \text{ oder } II) \quad (3)$$

k_i ist ein Faktor zwischen Null und Eins und gibt an, in welchem Bruchteil der Fälle ein nichtkonvertiertes γ -Quant emittiert wird. Aus k_i ergibt sich der übliche Konversionskoeffizient δ zu:

$$\delta_i = \frac{1}{k_i} - 1$$

A_α und $A_{\gamma,i}$ bedeuten die integralen Ansprechwahrscheinlichkeiten für die α - bzw. γ_i -Strahlung*). Führt man $n_{235} = N_{235} A_\alpha$ die Stosszahl der registrierten U^{235} - α -Teilchen in (3) ein, so ergibt sich für k_i :

$$k_i = \frac{K_i}{n_{235} g_i A_{\gamma,i}}. \quad (4)$$

In der Gleichung (4) ist die Grösse n_{235} noch unbekannt. Um sie zu bestimmen wurde das α -Spektrum des angereicherten Präparates in der Ionisationskammer ausgemessen**). Die relativen Intensitäten der drei separierbaren Liniengruppen $J(\alpha^{234} + \alpha_0^{235})$, $J(\alpha_I^{235})$ und $J(\alpha^{238} + \alpha_{II}^{235})$ ergaben sich zu den respektiven Werten (in %):

$$a = 82,6 \pm 0,8; \quad b = 4,24 \pm 0,25; \quad c = 13,2 \pm 0,4.$$

Mit Hilfe der Werte g_0 , g_I und g_{II} von GIORSO errechnen sich

*) Unterschiede in A_α für die drei Uranisotopen, resp. deren Feinstrukturkomponenten werden vernachlässigt.

**) Für die Durchführung dieser Messungen sind wir Herrn F. Seiler zu Dank verpflichtet.

daraus die relativen α -Aktivitäten der drei Uranisotopen 234 , 235 , 238 zu 82,1%, 4,9% und 12,9%*).

Ohne Verwendung des Zahlenwertes von g_I ergibt sich das in Gleichung (4) auftretende Produkt $m_I = n_{235} g_I$ direkt aus den Messungen zu $m_I = d \cdot b / 100 = 27,3 \pm 1,6$, wobei $d = n_{234} + n_{235} + n_{238} = 644 \pm 3$ die Zahl der insgesamt im Szintillationszähler pro Min. registrierten α -Impulse bedeutet. Bei $m_{II} = n_{235} g_{II} = m_I g_{II} g_I$ dagegen geht der Quotient der beiden g -Werte ein.

Die Zahl der Koinzidenzen K_i kann aus Fig. 10 abgelesen werden. Die untere Plateauhöhe gibt nach Abzug des Untergrundes unmittelbar K_{II} für eine Diskriminierung im γ -Kanal (E_D) von 200 bis 320 keV. Um nach Gleichung (4) k_{II} ausrechnen zu können, muss für $A_{\gamma, II}$ ein Wert eingesetzt werden, bei dessen Bestimmung innerhalb des gleichen Intervalles diskriminiert wurde (Tabelle 1, $A_{\gamma, II}$ für $E_D = 300$ keV**). Zur Bestimmung von k_I steht die mittlere Höhe des oberen Plateaus über dem Untergrund (Fig. 10) zur Verfügung. Diese Höhe gibt uns die Summe von $K_I + K_{II}$ bei einer mittleren Diskriminierung von $E_D = 86$ keV an. Dementsprechend sind für $A_{\gamma, I}$ und $A_{\gamma, II}$ (Tab. 1) die Werte für $E_D = 86$ keV zu benützen.

Bezeichnet man die Werte für $A_{\gamma, i}$ und K_i bei $E_D = 300$ keV mit $A'_{\gamma, i}$ resp. K'_i , bei $E_D = 86$ keV mit $A_{\gamma, i}$ und K_i so wird:

$$k_{II} = \frac{K'_{II}}{m_I A'_{\gamma, II}} \cdot \frac{g_I}{g_{II}} \quad (5)$$

Beachtet man, dass $K_{II} = K'_{II} A_{\gamma, II} / A'_{\gamma, II}$ ist, so wird

$$k_I = \frac{K_I}{m_I A_{\gamma, I}} = \frac{(K_I + K_{II}) - K'_{II} \frac{A_{\gamma, II}}{A'_{\gamma, II}}}{m_I A_{\gamma, I}}. \quad (6)$$

Das Intensitäts-Verhältnis (q) der nicht konvertierten Anteile der beiden γ -Linien beträgt:

$$q = \frac{J(\gamma_I)}{J(\gamma_{II})} = \frac{N_{235} g_I k_I}{N_{235} g_{II} k_{II}}.$$

Setzen wir hier die Ausdrücke für k_I und k_{II} aus (5) und (6) ein, so wird:

$$q = \frac{A'_{\gamma, II} (K_I + K_{II})}{A_{\gamma, I} K'_{II}} - \frac{A_{\gamma, II}}{A_{\gamma, I}}. \quad (7)$$

*) Das entsprechende Mischungsverhältnis (relative Anzahl der Atome) der Isotopen beträgt: 234 0,033%; 235 5,70%; 238 94,3%.

**) Die stillschweigend gemachte Voraussetzung, dass der γ -Übergang II stets direkt in den Grundzustand führt, wird durch das Resultat $\delta_{II} = 0$ nachträglich gerechtfertigt.

Die Zahlenwerte ergeben sich hieraus zu:

$$k_I = 0,89_4 \pm 0,090; k_{II} = 1,33 \pm 0,24; q = 13,7 \pm 2,2.$$

Da GHIORSO keine Fehlerangaben für seine g -Werte (Fig. 1) macht*), ist die Unsicherheit von g_I/g_{II} in der Fehlerangabe für k_{II} nicht enthalten. In die Berechnung von k_I und q gehen die g -Werte nicht ein. Die üblichen Konversionskoeffizienten $\delta = (1/k) - 1$ ergeben sich zu $\delta_I = 0,12$ und $\delta_{II} = 0$, wenn $\delta < 0$ definitionsgemäss ausgeschlossen wird. Die Fehler-Schranken für die δ -Werte entnimmt man am besten den für die k -Werte angegebenen mittleren Fehlern.

2.35. Zusammenfassung der Resultate.

a) Die nach dem Zerfallsschema von GHIORSO (Fig. 1) zu erwartenden γ -Linien und α - γ -Koinzidenzen konnten nachgewiesen werden. Andere Linien und Koinzidenzen wurden nicht festgestellt.

b) Die in Koinzidenz gemessenen α - und γ -Energien stimmen gut mit den Werten von GHIORSO überein (Tab. 2).

Tabelle 2.

Vergleich der in Koinzidenz gemessenen Energiewerte der α - und γ -Strahlung des U^{235} (vorliegende Arbeit) mit den Werten von GHIORSO⁷⁾.

Teilchen	Energie (E)	
	vorliegende Arbeit	GHIORSO ⁷⁾
α_0	$E(\alpha_I) + E(\gamma_I) = 4,567 \pm 0,028 \text{ MeV}$ $E(\alpha_{II}) + E(\gamma_{II}) = 4,542 \pm 0,054 \text{ MeV}$	4,58 MeV
α_I	$4,390 \pm 0,015 \text{ MeV}$	4,40 MeV
α_{II}	$4,175 \pm 0,044 \text{ MeV}$	4,20 MeV
γ_I	$177 \pm 23 \text{ keV}$	$E(\alpha_0) - E(\alpha_I) = 180 \text{ keV}$
γ_{II}	$367 \pm 31 \text{ keV}$	$E(\alpha_0) - E(\alpha_{II}) = 380 \text{ keV}$

c) Die Konversion der beiden γ -Linien sowie das Intensitätsverhältnis ihrer nicht konvertierten Anteile konnte gemessen werden (Zahlenwerte am Schluss von Abschnitt 2.34).

d) Unsere Prüfung auf α -Feinstruktur-Komponenten des U^{235} mit Hilfe von α - γ -Koinzidenzen beschränkt sich auf γ -Energien grösser als 53 keV. Messungen wurden allerdings bis zu 40 keV ausgeführt (Fig. 10). Bei 53 keV treten aber die α - γ -Koinzidenzen des U^{234} auf, das 82% der Aktivität unseres Präparates ausmacht.

*) Siehe Bemerkung am Schluss der Arbeit.

3. Messung des Verhältnisses der α -Aktivität von U^{235} und U^{238} resp. U^{234} im natürlichen Isotopengemisch.

3.1. Einleitung.

Eine Bestimmung des Aktivitätsverhältnisses von U^{235} zu U^{238} resp. U^{234} aus dem α -Spektrum des natürlichen Isotopengemisches liefert, wegen der α -Feinstruktur des U^{235} und des begrenzten Auflösungsvermögens, nur das Intensitätsverhältnis folgender Liniengruppen:

$$(\alpha^{238} + \alpha_{II}^{235}); \quad \alpha_I^{235}; \quad (\alpha^{234} + \alpha_0^{235}).$$

Hierbei kennzeichnet der obere Index das Uranisotop (234, 235, 238) und der untere Index (0, I, II) die Feinstruktur-Komponente der α^{235} -Linie.

Nun erscheint aber im α -Spektrum des natürlichen Urans die α_I^{235} -Linie eingebettet zwischen den 21mal intensiveren Gruppen der α^{234} - und α^{238} -Linien. In den bisher publizierten Arbeiten^{8) 9)} genügte die Auflösung der α -Spektren nicht, um die α_I^{235} -Linie völlig separiert erscheinen zu lassen. Die Unsicherheit in der gegenseitigen Linienabgrenzung ergab für das Intensitätsverhältnis $J(\alpha_I^{235})/J(\alpha^{238} + \alpha_{II}^{235})$ Fehler von 4–10%.

Um die Messgenauigkeit zu steigern, war es deshalb neben der Verkleinerung des statistischen Fehlers notwendig, durch geeignete Massnahmen das α -Spektrum besser aufzulösen.

3.2. Apparatur.

Die Registrierung des α -Spektrums des natürlichen Isotopengemisches von Uran erfolgte mit Hilfe von Ionisationskammer mit Ionensammlung, Proportionalverstärker und 19-Kanal-Impulsspektrograph. Die Einrichtungen sind anderorts eingehend beschrieben worden^{19) 20) 21)}. Die Ionisationskammer mit parallelen Platten (Plattendistanz = 1 cm, Kammerspannung = 4,8 kV) war mit 6 ata Reinargon und 0,5% CO_2 gefüllt. Das flächenhafte Uranpräparat wurde in der Mitte der Auffängerplatte (Durchmesser 4 cm) aufgetragen und so dimensioniert, dass beim gewählten Gasdruck keine α -Teilchen das Randfeld der Ionisationskammer erreichten. Bei einer Sammelzeit der positiven Ionen von ca. 10^{-3} s wurden die Zeitkonstanten der beiden begrenzenden Filter des RC-RC-Verstärkers auf $3,2 \cdot 10^{-3}$ s eingestellt. Das ballistische Defizit berechnet sich daraus bei Annahme eines momentan ansteigenden und dann linear abnehmenden Eingangsimpulses zu rund 0,3%²²⁾. Bei einer Anstiegszeit der Impulse am Eingang des Impulsspektrographen von $1,8 \cdot 10^{-3}$ s wurde die Ladezeit für die Ladestufe zu $2,5 \cdot 10^{-3}$ s

bemessen, sodass bei der registrierten Stosszahl/Min. nur 0,4% der Impulse durch Überlagerung in falsche Kanäle fielen. Damit nach jedem Impuls, vor der Registrierung des nächsten, alle Spannungen ihre Ruhewerte wieder genügend genau erreichen konnten, wurde eine Sperrzeit von 0,8 s eingeschaltet. Der dadurch bedingte Zählverlust betrug 42%.

3.3. Verbesserung der Auflösung des Uran- α -Spektrums.

Die Verbreiterung der Linien des α -Spektrums rührte neben den elektronischen Effekten (Widerstandsrauschen, Schroteffekt, Funkeleffekt) in erster Linie von der Selbstabsorption der verwendeten Uranpräparate her. Der Einfluss der Streuung des ballistischen Defizits und der Rekombination wegen der unterschiedlichen Strahl-Richtung der α -Teilchen im elektrischen Feld der Ionisationskammer war im Vergleich zur Verschmierung durch die Selbstabsorption in der Quelle um eine Grössenordnung kleiner.

In einer Arbeit von HAEBERLI u. a.¹⁹⁾ ist die Linienform als Funktion der Dicke des U_3O_8 -Präparates berechnet worden. BALDINGER und HUBER⁸⁾ verwendeten von HAEBERLI¹⁹⁾ hergestellte Uranquellen von 30 keV Dicke. Diese Quellen ergaben am Ort der α_I^{235} -Linie noch einen „Untergrund“, herrührend von der α^{234} -Linie, der fast die Hälfte der Intensität der α_I^{235} Linie ausmachte. Für die vorliegende Arbeit wurden daher noch dünnere Quellen hergestellt und ausserdem deren α -Strahlung kollimiert. Diese Massnahmen reduzierten allerdings die pro Min. registrierte Impulszahl um 90%, sodass entsprechend längere Messzeiten zur Erreichung der notwendigen statistischen Genauigkeit erforderlich wurden.

Die Herstellung der Strahlungsquellen aus Uran im natürlichen Isotopengemisch erfolgte nach dem in Abschnitt 2.22 beschriebenen Verfahren mit folgenden Abänderungen:

Als Elektrolyt diente eine 0,1%ige Uranylinitratlösung mit $p_H = 5,7$. Die Ausscheidungszeit war 6 Min. Die auf poliertem Pt-Blech ausgeschiedenen U_3O_8 -Quellen besaßen 20–25 keV Dicke (blauviolette Farbe dünner Blättchen).

Als Kollimator diente eine Siebplatte aus Messing mit 62 Löchern vom Lochdurchmesser 2 mm und der Lochtiefe 1 mm, die direkt auf das Präparat gelegt wurde. Flach austretende α -Teilchen, für die der Winkel zwischen der Strahlenrichtung und der Normalenrichtung auf der Präparatebene grösser als $63,5^\circ$ ist, werden damit abgeschirmt. Infolge dieser selektiven Ausmerzung von Teilchen mit grossem Energiedefizit, erhält man nun α -Linien, deren Flanken gegen kleinere Energien wesentlich steiler abfallen als ohne Kollimator. Andererseits stört aber der Kollimator das homogene Feld in

der Ionisationskammer. Im folgenden soll der Einfluss dieser Feldstörung auf die Linienform abgeschätzt werden.

Zunächst musste die Verzerrung des homogenen elektrischen Feldes durch eine zylindrische Vertiefung in der Auffängerplatte untersucht werden. Für eine Näherungsrechnung genügt es, die Frage als ebenes Problem zu behandeln, d. h. den Feldverlauf und die α -Strahl-Richtungen nur in einer Ebene durch die Zylinderachse zu betrachten (Fig. 11). Für vier verschiedene Teilgebiete $a-d$ des Kollimatorbodens und geeignet gewählte Winkelbereiche $\Delta\varphi$ wurde die Feldstärke nach Betrag und Richtung längs den 5 mm langen Bahnen der α -Teilchen verfolgt. Entsprechend diesen variablen Werten der Feldstärke wurde das Sättigungsdefizit (unter Berücksichtigung des jeweiligen Winkels zwischen α -Strahl und Feldrichtung) längs der Bahn eines α -Teilchens bestimmt. Die Häufigkeitsverteilung des Betrages des Sättigungsdefizites für die verschiedenen Winkelbereiche und die Teilgebiete $a-d$ ergibt unmittelbar die Form der α -Linie im Falle des ebenen Problems. Der Übergang zum räumlichen Problem erfolgte durch Zuordnung entsprechender Gewichte zu den Teilflächen $a-d$ des Kollimatorbodens. Auf diese Weise wurde das Spektrum einer monochromatischen homogenen Flächenquelle, die sich auf dem Boden des Kollimatorloches befindet, berechnet. Das Ergebnis ist in Fig. 12, Kurve a , dargestellt. Die aus dem benutzten Kollimator austretende Strahlung ergibt sich zu 19% der Gesamtstrahlung, was mit einem von GHORSO u. a.²³⁾ experimentell gefundenen Wert von 16,6% gut übereinstimmt.

Fig. 12, Kurve b , zeigt die Linienform, wie sie sich unter ausschliesslicher Berücksichtigung von Widerstandsrauschen*) und Selbstabsorption der Quelle berechnet¹⁹⁾. Der Vergleich mit Fig. 12, Kurve a , zeigt, dass der Einfluss der Feldinhomogenität im Kollimator im Vergleich zu den anderen Effekten nur unwesentlich zur Linienverbreiterung beiträgt, womit auch die Berechtigung seiner genäherten Berechnung dargetan ist.

In Fig. 13 werden unter Berücksichtigung von Selbstabsorption und Widerstandsrauschen, die Linienform ohne Kollimator (Kurve a) und mit Kollimator (Kurve b) verglichen. Die Punkte geben eine Messung an der α -Linie des U^{238} wieder. Die ausgezogenen Kurven sind berechnet und stimmen, nach Anpassung im Linienmaximum, befriedigend mit der Messung überein. Die gemessene Halbwertsbreite der Linie beträgt 1,8%. Entscheidend ist, dass mit Kollimator in einem Abstände von 180 keV vom Linienmaximum, was der

*) Das Widerstandsrauschen allein entsprach einer Halbwertsbreite von 67 keV.

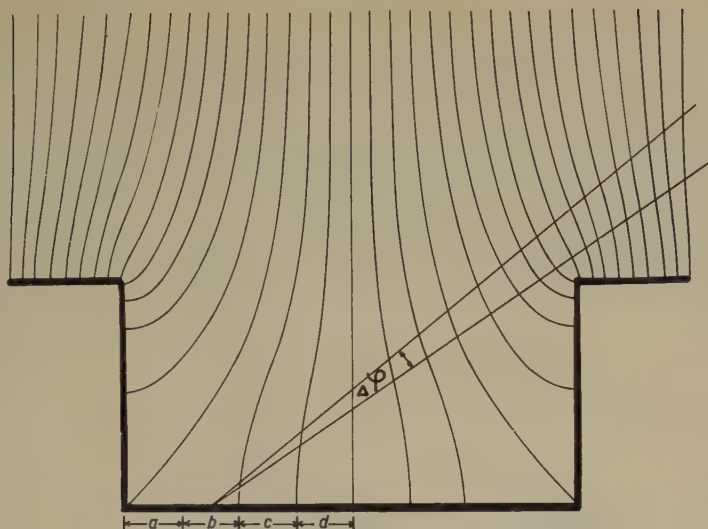


Fig. 11.

Feldverlauf im Kollimator.

Lochtiefe 1 mm, Lochdurchmesser 2 mm.

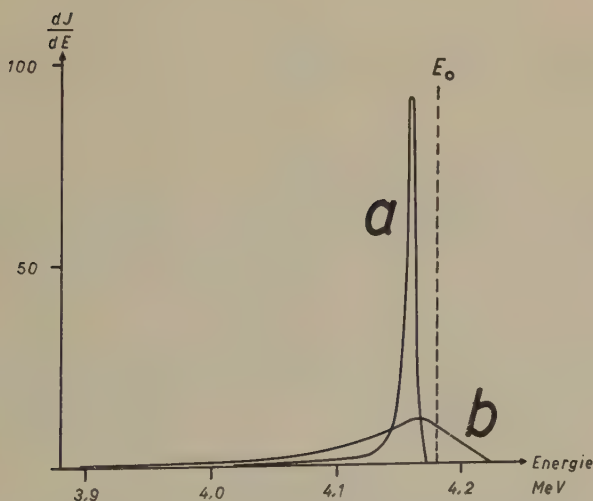


Fig. 12.

Berechnung der Linienform und der Lage des Maximums einer monochromatischen α -Linie der Energie E_0 . Berücksichtigt wurde der Einfluss der Feldinhomogenität im Kollimator (Kurve *a*), des Widerstandsrauschens und der Selbstabsorption in der Quelle (Kurve *b*). Die Intensität (J) der beiden Linien unter den Kurven *a* und *b* ist gleich gross. Als Beispiel dient die α -Linie von U^{238} .

halben Energiedifferenz zwischen den α^{234} - und α_1^{235} -Linien entspricht, die Intensität völlig auf Null abgesunken ist. Ohne Kollimator dagegen würde die α^{234} -Linie noch am Ort der α_1^{235} -Linie einen Untergrund liefern, dessen Intensität die Hälfte des Maximums der α_1^{235} -Linie ausmacht.

Ein weiterer Vorteil des Kollimators ist durch den mittleren Raumwinkel von nur 8,3% bedingt, den ein Loch unseres Kollimators für einen Punkt der Uran-Quelle darstellt. Wenn nämlich von Konversionselektronen begleitete α -Teilchen auftreten, so können bei einer

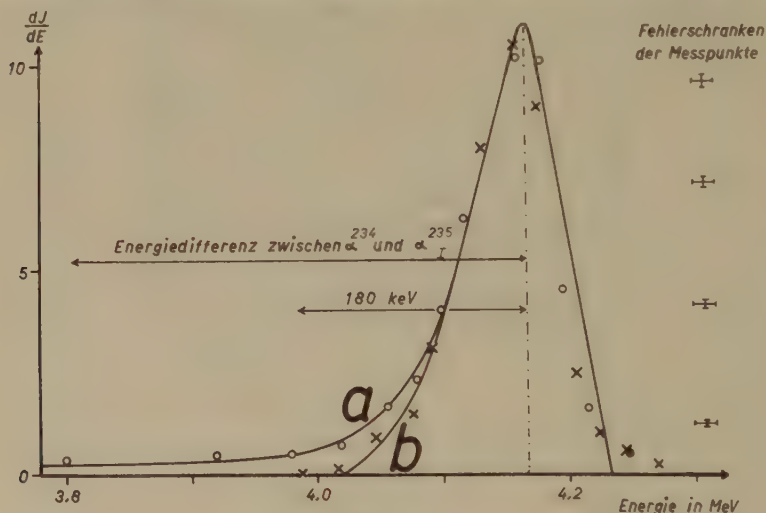


Fig. 13.

Linienform mit und ohne Kollimator am Beispiel der α -Linie von U^{238} .

Kurve *a* zeigt die Linienform ohne Kollimator unter Berücksichtigung von Widerstandsrauschen und Selbstabsorption in der Quelle, Kurve *b* dasselbe mit Kollimator. Die Punkte sind gemessen, die Kurven sind berechnet. Die gemessene Halbwertsbreite der Linie beträgt 1,8%. ○ Messpunkte ohne Kollimator. × Messpunkte mit Kollimator.

2 π -Geometrie der Ionisationskammer die Hälfte dieser α -Teilchen in ihrem Energiewert durch die gleichzeitige Ionisation der Konversions-Elektronen verfälscht werden. Mit unserem Kollimator sinkt dieser Anteil auf 8,3%.

3.4. Messungen.

Um die Intensitätsverhältnisse $J(\alpha_1^{235})/J(\alpha^{238} + \alpha_{II}^{235})$ resp. $J(\alpha_1^{235})/J(\alpha^{234} + \alpha_0^{235})$ auf 2% genau zu bestimmen, wurden rund 4000 Impulse der α_1^{235} -Linie und total $2 \cdot 10^5$ α -Impulse des natürlichen Urans ausgemessen. Wegen der dünnen Uranquelle, des Kollimators und der langen Sperrzeit konnten nur 31 α -Teilchen pro Min. ge-

messen werden, sodass sich die totale Messzeit auf 105 h erstreckte. Eine zusätzliche Verschmierung der α -Linien durch langfristige Schwankungen des Verstärkers und der Kanalbreiten des 19-Kanal-Impulsspektrographen wurde vermieden, indem die Registrierung in 184 Teilmessungen von 30–40 Min. Dauer erfolgte. Vor und nach jeder Teilmessung kontrollierten wir die Diskriminierung der Kanäle mit Hilfe von Testimpulsen. So konnten die Kanalbreiten von 45 keV auf 0,4 keV genau eingestellt und gehalten werden.

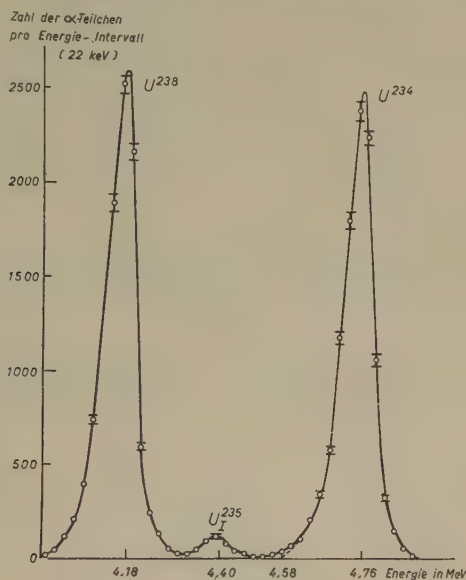


Fig. 14.

Spektrum der α -Linien des Urans im natürlichen Isotopengemisch. Zur Darstellung dieser Kurve wurden nur rund 10% des gesamten statistischen Materials verwendet.

Zur Summierung der 184 Teilmessungen, bei denen die Gesamtheit der Kanäle von Messung zu Messung absichtlich etwas verschoben wurde*), waren Fixpunkte auf der Energieskala notwendig. Dazu eignen sich die Energiewerte der α^{238} - und α^{234} -Linien. Es gelang, die 184 Teilmessungen mit einer Unsicherheit in der Energieskala von nur ± 9 keV zu superponieren, denn die Lage der Linien-Maxima konnte in den einzelnen Teilmessungen mit Hilfe des Verlaufes der Linienflanken bis auf 0,2 Kanalbreiten festgelegt werden. Der Gesamtverlauf des Spektrums wird in Fig. 14 durch eine Überlagerung von 20 Teilmessungen dargestellt. Es war nämlich unnötig, die Superposition sämtlicher Teilmessungen über das ganze

*) Entspricht einer feineren Kanalunterteilung.

α -Spektrum hin differentiell durchzuführen. In denjenigen Intervallen der Energie-Achse, die von vorneherein eindeutig einer der α -Linien-Gruppen zugeordnet sind, konnte man sich mit einer integralen Superposition über das fragliche Energie-Intervall begnügen.

Das Spektrum zeigt eine gute Separierung der α_I^{235} -Linie von den beiden benachbarten Liniengruppen. Die noch vorhandenen geringfügigen Überlappungen konnten flächenmässig auf die drei Liniengruppen aufgeteilt werden, indem die ungestörte Linienform, wie sie die energiereichere Flanke der α^{234} -Linie zeigt, auf die entsprechenden Flanken der $(\alpha^{238} + \alpha_{II}^{235})$ -Gruppe und der α_I^{235} -Linie übertragen wurde. Die dabei entstehenden Abgrenzungsfehler waren im Vergleich zu den statistischen Fehlern durchwegs klein, so dass eine weitere Verbesserung des Auflösungsvermögens die Messgenauigkeit nicht mehr erhöhen würde. Tabelle 3 gibt die Ergebnisse der relativen Intensitätsmessung der drei Liniengruppen wieder.

Tabelle 3.

Messung der relativen Intensität der drei separierbaren Liniengruppen im α -Spektrum des Uran im natürlichen Isotopengemisch.

Bezeichnung der Linien	Gemessene Impulszahl J	Abgrenzungsfehler	Statistischer Fehler	Totaler Fehler	
				absolut	relativ %
$\alpha^{238} + \alpha_{II}^{235}$	95115	$\pm 18,5$	± 309	± 310	0,33%
α_I^{235}	3880	$\pm 20,8$	$\pm 62,3$	± 66	1,7 %
$\alpha^{234} + \alpha_0^{235}$	95491	$\pm 2,3$	± 310	± 310	0,33%

4. Ergebnisse.

Aus den relativen Intensitäten der in Tabelle 3 aufgeführten Liniengruppen lassen sich die gesuchten Intensitätsverhältnisse

$$V = \frac{J(\alpha_{\text{total}}^{235})}{J(\alpha^{234})} = \frac{J(\alpha_{\text{total}}^{235})}{J(\alpha^{238})}$$

berechnen, wenn man die von GHIORSO⁷⁾ angegebenen Häufigkeitsverhältnisse $g_0 : g_I : g_{II}$ der einzelnen α -Komponenten des U^{235} (Fig. 1) verwendet*). V ergibt sich zu:

$$V = \frac{J(\alpha_I^{235}) \cdot \frac{1}{g_I}}{J(\alpha^{238} + \alpha_{II}^{235}) - J(\alpha_I^{235}) \cdot \frac{g_{II}}{g_I}} = 0,0478 \pm 0,0010,$$

*) GHIORSO⁴⁾⁷⁾ vermutet die Existenz einer weiteren Komponente mit 4,47 MeV Energie des α -Teilchens und ca. 3% Häufigkeit. Weder GHIORSO noch wir können diese Linie von der Linie α_I^{235} trennen. Es muss nur darauf geachtet werden, dass für g_I der Wert 85,6% (Summe der beiden Linien) und nicht die Zahl 83% (α_I allein) benützt wird.

bzw.

$$V = \frac{J(\alpha_I^{235}) \cdot \frac{1}{g_I}}{J(\alpha^{234} + \alpha_0^{235}) - J(\alpha_I^{235}) \cdot \frac{g_0}{g_I}} = 0,0477 \pm 0,0010.$$

Die beiden V -Werte stimmen gut überein. Der Mittelwert beträgt

$$V = 0,04776 \pm 0,00094.$$

Da GHIORSO über die g -Werte keine Fehlerangaben macht, ist die Unbestimmtheit von $g_I = 0,856$ im Fehler von V nicht berücksichtigt*). Aus den Messungen von SAYAC⁹⁾ lässt sich mit Hilfe der Daten von GHIORSO V zu $0,0479 \pm 0,0020$ berechnen, was mit unseren Ergebnissen übereinstimmt.

Aus dem Aktivitätsverhältnis V lässt sich gemäss Gleichung (2) die Halbwertszeit des U^{235} berechnen. Hierbei wird für das Mischungsverhältnis $N(U^{238})/N(U^{235})$ nach FLEMING²⁾ der Wert 138 ± 1 und für λ_{238} nach KOVARIK und ADAMS³⁾ der Wert $1,538 \cdot 10^{-10} \pm 0,3\%$ Jahre⁻¹ verwendet. Tabelle 4 enthält unser Resultat neben

Tabelle 4.
Halbwertszeit von U^{235} .

Die Resultate von NIER und SAYAC wurden, wo erforderlich, auf Grund der neueren Bestimmungen von $N(U^{238})/N(U^{235})$, λ_{238} und der α -Feinstruktur des U^{235} umgerechnet.

Autoren	Methode	$t_{1/2}$ in Jahren
NIER ¹⁾ 1939	Alter von Uranerzen	$(7,10 \pm 0,21) \cdot 10^8$
SAYAC ⁹⁾ 1951	Aktivitätsvergleich mit U^{234}	$(6,82 \pm 0,29) \cdot 10^8$
FLEMING ²⁾ 1952	Absolute Aktivitätsmessung	$(7,13 \pm 0,16) \cdot 10^8$
vorliegende Arbeit 1956	Aktivitätsvergleich mit U^{234} und U^{238}	$(6,84 \pm 0,15) \cdot 10^8$

den Ergebnissen anderer Autoren, deren Messungen, wo erforderlich, auf Grund der neuen Zahlenwerte für $N(U^{238})/N(U^{235})$, λ_{238} und der g -Werte von GHIORSO umgerechnet wurden. Die drei grundsätzlich verschiedenen Methoden ergaben innerhalb der Messgenauigkeit dieselben Zahlenwerte.

Unmittelbar vor der Drucklegung dieser Arbeit erhielten wir von GHIORSO (Berkeley) die briefliche Mitteilung, dass dort die Gruppe PILGER, ASARO und PERLMANN eine Neubestimmung der α -Feinstruktur des U^{235} durchführt, und zwar mit Hilfe eines doppelt-

*) Der Einfluss von Fehlern in g_0 und g_{II} ist vernachlässigbar. Der Fehler in g_I ist quadratisch zum Fehler in V zu addieren. Da der letztere 2% beträgt, sind Fehler in g_I , die $\leq 1\%$ sind, vernachlässigbar.

fokussierenden magnetischen Spektrometers. Die ersten, allerdings noch nicht zur Publikation reifen Resultate mit diesem hochauflösenden Instrument zeigen, dass die α_0 - und die α_1 -„Linie“ des U^{235} selbst wieder je aus einer Liniengruppe besteht. Im weiteren ist eine verbesserte Neubestimmung der Werte g_0 , g_1 und g_{II} zu erwarten, sodass diejenigen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, die sich auf die g -Werte nach GHIORSO⁷⁾ aus dem Jahre 1951 stützen, eventuell umgerechnet werden müssen.

Literaturverzeichnis.

- ¹⁾ A. O. NIER, Phys. Rev. **55**, 150, 153 (1939).
 - ²⁾ E. H. FLEMING, Jr., A. GHIORSO, B. B. CUNNINGHAM, Phys. Rev. **88**, 642 (1952).
 - ³⁾ A. F. KOVARIK, I. ADAMS, Phys. Rev. **98**, 46 (1955).
 - ⁴⁾ Rev. Mod. Phys. **25**, 469 (1953).
 - ⁵⁾ F. ASARO, „The Complex alpha Spectra of the Heavy Elements“, United States Atomic Energy Commission Report UCRL - 2180, Oak Ridge, 1953.
 - ⁶⁾ G. VALLADAS, comptes rendus **237**, 1673 (1953).
 - ⁷⁾ A. GHIORSO, Phys. Rev. **82**, 979 (1951).
 - ⁸⁾ E. BALDINGER und P. HUBER, Helv. Phys. Acta **22**, 362 (1949).
 - ⁹⁾ G. J. SAYAC, Comptes rendus **232**, 2091 (1951).
 - ¹⁰⁾ F. L. CLARK, H. J. SPENCER-PALMER and R. N. WOODWARD, Brit. Atomic Energie Projects, Report BR - 521, 522 (1944).
 - ¹¹⁾ R. L. MACKLIN, Phys. Rev. **76**, 595 (1949).
 - ¹²⁾ B. F. SCOTT, NNES - PPR **17B**, 638 (1952).
 - ¹³⁾ P. R. BELL, R. C. DAVIS, J. E. FRANCIS and J. M. CASSIDY, reported in Oak Ridge National Laboratory, Unclassified Report ORNL - 1164 (April 1952).
 - ¹⁴⁾ D. MAEDER, Helv. Phys. Acta **20**, 139 (1947).
 - ¹⁵⁾ J. TEILLAC, Ann. phys. **7**, 396 (1952).
 - ¹⁶⁾ D. MAEDER, Helv. Phys. Acta **23**, Supplementum III, 175 (1950).
 - ¹⁷⁾ R. L. SHIPP, Rev. of Sc. Instr. **23**, 773 (1952).
 - ¹⁸⁾ D. MAEDER, R. MÜLLER, V. WINTERSTEIGER, Helv. Phys. Acta **27**, 3 (1954).
 - ¹⁹⁾ W. HAEBERLI, P. HUBER und E. BALDINGER, Helv. Phys. Acta **26**, 145 (1953).
 - ²⁰⁾ E. BALDINGER, W. HÄLG, P. HUBER und A. STEBLER, Helv. Phys. Acta **19**, 423 (1946).
 - ²¹⁾ E. BALDINGER und R. CASALE, Helv. Phys. Acta **21**, 172 (1948).
 - ²²⁾ E. BALDINGER und W. HAEBERLI, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **27**, 248 (1953).
 - ²³⁾ A. GHIORSO, A. H. JAFFEY, H. P. ROBINSON, and B. B. WEISSBOURD, „The Transuranium Elements“, Part. II, 1267, McGraw-Hill, New York 1949.
 - ²⁴⁾ S. A. E. JOHANSSON, Arkiv för Fysik **10**, 97 (1956).
-

Nuclear Levels and Shell Structure

by K. Bleuler*) and Ch. Terreaux

Seminar für theoretische Physik der Universität Zürich.

(3. I. 1957.)

Summary. The experimental results concerning binding energies and level schemes from all heavier odd neutron nuclei ($A > 30$) are studied: A new graphical method is introduced in order to obtain a comprehensive survey of these values throughout the periodic table by means of a system of curves. With the help of this geometrical representation a detailed comparison with the corresponding results from the shell model is made: There is a striking agreement in a large part of the periodic system. Typical deviations are found in the domain of large level density of the spherical shell structure (corresponding to the region of deformed nuclei). From this comparison it is possible to determine a phenomenological expression for the spin orbit coupling term. This interaction agrees with the results obtained from an analysis of the scattering of polarized protons. It is then proved that the same coupling law also holds in the region of light nuclei. Some preliminary considerations about the pseudoscalar meson field in relation to our large spin orbit interaction are given at the end of the paper.

1. Introduction.

1. A Survey. A large amount of nuclear data (level schemes, charge distributions, binding energies etc.) has been accumulated during the past years. So far, no complete theory is available, but several nuclear models have been proposed which in general apply to different regions of the periodic table. They constitute an interesting intermediate stage (a kind of phenomenological view-point) which should lead, eventually, to a more fundamental theory of nuclear structure. It is, therefore, important to decide about the validity of these models by means of a systematic comparison with the experimental results. This analysis should include the determination of the characteristic parameters (e. g. the depth and the radii of the

*) Now at the University of Neuchâtel, Neuchâtel (Switzerland).

potential wells introduced in the case of the shell model), as well as an estimate of the domains in which the different models may be applied.

The main purpose of this work is a detailed comparison between the experimental data from all heavier odd N nuclei (A from 30 to 210) and the corresponding results from the shell model. The first part, therefore, contains a general analysis of the experimental values concerning level schemes and binding energies by means of a new graphical method. This geometrical scheme provides a comprehensive survey of nuclear properties in a large part of the periodic table. The resulting 'two-dimensional' level scheme (the average separation energies corresponding to all nuclear states with the same assignment are plotted as functions of the neutron number N ; compare fig. 5) is very suitable for making a systematical comparison with the theoretical values. Next, we consider the shell structure: We use the Hofstadter results concerning the charge distributions and the Weisskopf Feshbach analysis of the neutron scattering, in order to determine the parameters of the potential wells. We then calculate the single particle levels for the whole sequence of potentials occurring in the periodic system. (In this case, the eigenvalues are 'functions' of the neutron number.) The resulting theoretical 'two-dimensional' level scheme is also presented in graphical form. Thus, the comparison can be made immediately (fig. 5): There is a striking similarity between the two systems of curves. Several conclusions will be drawn from this fact.

Now, we can estimate the domains in which the shell model (in a somewhat generalized sense, taking the effect of admixtures into account) constitutes a reasonable approximation. It is also possible to determine an important parameter: The magnitude of the spin orbit coupling term. Furthermore, the region in which the comparison can be made is so large (i.e. the shape of the potential exhibits such a large variation) that we were also able to decide about the type of spin orbit interaction which must be assumed: It is the well-known law (4) containing the gradient of the nuclear potential. This coupling type results from an invariant interaction of the nucleon with any scalar field. In view of the very strange numerical value, we also study other cases. We thus show that the same law leads to a satisfactory agreement with some experimental results from the region of light nuclei, although nuclear structure is rather different in this domain. Here, our interaction is seen to be valid, too, for the protons. In a later paper it will be shown that the same coupling also holds for all heavier, odd proton nuclei. Even-

tually, the spin orbit interaction has been estimated from the nuclear scattering of polarized protons (azimutal angular dependence). The analysis of the experimental results¹⁰) from various nuclei leads practically to the same magnitude of this coupling, in spite of the fact that the energies involved are much larger in these experiments.

In earlier work, the comparison between the shell model and the experimental level structure of nuclei was chiefly based on the usual one-particle level scheme, which had been introduced in order to represent the characteristic sequence of assignments for states of odd nuclei. We might call it in this connection a 'one-dimensional' scheme. An accurate representation may be found in an article by KLINKENBERG¹). In a previous paper²) (quoted here as paper I) shell structure has been worked out in some detail: Charge distributions, radii, binding energies and the depth of nuclear potentials were studied within the framework of this model. As a result, a much more general scheme of the single particle levels was obtained: The energies of the one-particle levels were determined numerically as a function of the atomic number. From this 'two-dimensional' scheme, several typical experimental features of nuclei were immediately noticed: The energy steps at the positions of the magic numbers, groups of narrow lying levels, and, in some special cases, their overcrossings if one looks through the periodic system. We then realized that this type of level scheme was very useful even from a phenomenological view-point, in order to obtain a survey of nuclear properties. Therefore, the question arose whether it might be possible to construct such a 'two-dimensional' scheme directly from the corresponding experimental results. These considerations were at the origin of our present work.

2. *The method.* Our graphical method is based on the following argument: In the shell model the parameters of the nuclear potential are smooth functions of N and Z (neutron and proton numbers looked upon as continuous variables; the radius law (3) constitutes a typical example). We then consider the energy eigenvalues E_n of the single particle states corresponding to these potentials: they are also smooth functions ($E_n(N, Z)$) of N and Z and they can, therefore, be represented by a system of surfaces within a 3-dimensional space (the coordinates being E_n, N, Z). To every surface corresponds the characteristic single particle assignment denoted by j^P (total angular momentum $j = l \pm \frac{1}{2}$, parity P determined by the parity of l). Now, according to the principles adopted in shell structure (compact occupation of the single particle states up to the Fermi level) these surfaces represent the variation of the ionization (or

separation) energies for a sequence of nuclei which correspond to the same Fermi level*). If the ground states of these nuclei are single particle states, j^P represents at the same time the total assignment. If, in addition, the zero line for E_n is defined conveniently, our energy axis stands for the separation energy. We then write $\tau_{jP}(N, Z)$ instead of $E_n(N, Z)$, putting the corresponding assignments in evidence. Thus, within this frame, our eigenvalue surfaces directly show some properties of nuclear ground states. Our surfaces, however, also contain excited single particle states of neighbouring nuclei. In this case τ_{jP} represents the ionization energy, plus (for holes) or minus (for ordinary states) the excitation energy of the nuclear state in question*).

So far, we have considered the ideal shell structure; admixtures resulting from the direct interaction between the nucleons (treated as a perturbation of the single particle states) have yet to be taken into account. Our main conjecture states that these admixtures will only cause continuous deformations of our surfaces (no breaks). We shall even see that no major interchanges will occur. Now, it is quite obvious that these 'generalized' surfaces can also be constructed directly with the help of the experimental results concerning binding energies, assignments and excitation energies. (The ionization energies may be determined from the differences of the binding energies of consecutive nuclei.) The detailed rules for this construction will be given in section 2. For practical reasons we represent our energy surfaces by means of a set of intersections $Z = \text{const.}$ projected on the (τ, N) -coordinate plane. In this way a large amount of nuclear data can be incorporated into a system of curves covering an important part of the periodic table. The mere fact that we really find a continuous system of curves shows, in some way, the validity of our model. (For example our construction would not work in the case of Russel Saunders coupling, i.e. for the electronic shell.)

In order to simplify our comparison with the theoretical results, we construct our reduced two-dimensional system of the 'mean value curves': In the (N, Z) -plane we consider a smooth curve representing the middle line $\bar{N}(Z)$ of the flow of stable elements. Only for nuclei situated near this line the parameters of the potential wells are approximately known. Therefore, the comparison will be made for the (ideal) nuclei situated on this line. We thus consider the corresponding energy values τ_{jP} : In this way a mean value curve (determined by the projection $\bar{N}(Z)$ on the (N, Z) -plane) is defined

*) Compare fig. 1. A complete geometrical representation will be given in a special paper.

on each energy surface. Again, we represent these mean lines with the help of the projections on the (τ, N) -plane. We thus obtain in this plane our system of mean value curves, each being characterized by the assignment j^P of the generating nuclear states. This system constitutes our 'two-dimensional' level-scheme which will be compared to the corresponding theoretical diagram (fig. 5).

Our next task (section 3) is to make numerical calculations based on the shell model. They have been carried out along the same lines as in paper I (graphical integration of the radial equations), but it was most important to introduce a new radius law (in accordance with the new Stanford results) and a different definition of the zero line for the potentials. In these calculations we introduce from the very beginning a relation between N and Z (according to the middle line in the (N, Z) -plane) in order to reduce the variety of eigenvalue problems which must be solved. Furthermore, the radius law (3) may not be valid outside our middle line and the potential depth exhibits a strong variation as one moves away from this line. The eigenvalues (a suitable spin orbit term being included) are now functions of one variable only (we choose N), each function being characterized by the corresponding assignment j^P . This constitutes our theoretical (two-dimensional) scheme.

3. The Results. The results from our comparison (details are given in section 3) may be summarized as follows:

(a) An appreciable part (about 80%) of all low-lying nuclear states fit into our scheme; this means that a large number of states may indeed be interpreted (in a generalized sense) as single particle states.

(b) The effect of admixtures is rather large: Especially in the middle regions of the shells, the distances between the experimental levels are different from the calculated ones. Even near the very edges of the closed neutron shells the admixtures due to proton states alone are strongly felt. However, the sequence of states and the relative level spacings are really quite similar in both cases. In particular, the energy steps situated at the positions of the magic numbers are still very conspicuous in the experimental scheme, although they are reduced by a factor of about two if compared to the theoretical values. For these reasons a comparison in a small part only of the periodic table would show little similarity. It is rather our 'large scale' survey which shows that shell structure constitutes a rough 'first order approximation' in a large part of the periodic system.

(c) There are some 'ideal' nuclei situated near the double magic structures (small admixtures!). We therefore expect a numerical agreement for the excitation energies of these nuclei. This is really the case (compare table I).

(d) There is a region of very large density of the theoretical single particle levels. (N from 90 to 115 and the corresponding Z from 60 to 75; compare fig. 5. In this region the proton scheme also exhibits a large level density. This scheme being somewhat different from the neutron system will be reproduced in a future publication.) The perturbing individual interactions between the nucleons may, therefore, completely change the nuclear structure. In fact, this region corresponds precisely to the domain of deformed nuclei¹¹).

(e) We use the same invariant law (4) for the spin orbit coupling all over the periodic table (below and above the break caused by the deformation). It is easily seen that our results depend in a rather sensitive manner on the magnitude and the analytic form of this interaction (more details about this point will be given in a later paper). For these reasons we were able to determine the spin orbit interaction rather accurately (compare (4) section 3): in addition it was seen that the best fit was obtained with a unique law for the interaction.

In order to complete this investigation, we extend our analysis to the domain of light nuclei. Although no shell structure can be assumed here, there are some special cases where the effect of the spin orbit coupling may be seen directly. Those are the nuclear 'alkalide structures' in which one extra particle is moving in the central field generated by a stable core (e.g. O^{17} with the core O^{16} etc.). There is, in fact, an enormous doublet splitting observed in these cases; but a rather careful analysis of these level schemes is needed because of the existence of a large exchange interaction of the extra particle with the core, which must be taken into account (see section 3). We then realized that our interaction (4) gave a satisfactory agreement in all cases (compare fig. 9).

We thus find the same law for the spin orbit coupling in very different cases (for protons and neutrons in a region extending from very light to extremely heavy nuclei). According to this law our coupling depends only on the field in which the particle is moving. This field may be generated by completely different nuclear structures. For this reason it seems rather unlikely that the spin orbit splitting could be indirectly produced by the twobody tensor forces: This effect *would* depend on the structure of the whole system. On the other hand, our numerical value of the spin orbit coupling is

much larger than the relativistic term which is obtained from the interaction of nucleons with a scalar field. It seems, however, very likely that the interaction with a pseudoscalar field will give the right order of magnitude. From the standpoint of an approximate nuclear theory (a classical meson field representing the nuclear potential) this fact is in perfect agreement with the well-known properties of the pion.

§ 2. Graphical representation of energy levels.

In this section our graphical method representing ground states and low-lying levels of odd nuclei will be treated. We use the following experimental data: Binding energies B (values according to WAPSTRA³) and HUIZENGA⁴), assignments (angular momentum quantum number and parity, abbreviated by j^P) and excitation energies (level schemes¹⁴). We have already seen that the shell model

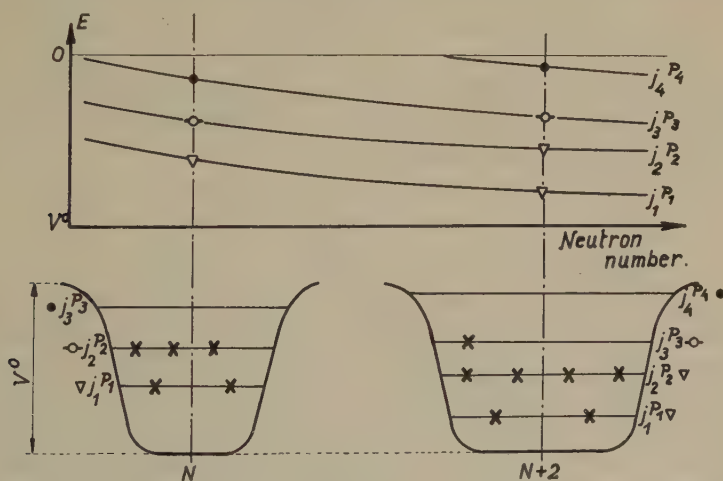


Fig. 1.

A schematic representation of the behaviour of levels according to the shell model.

The levels are shown for two consecutive odd nuclei (N and $N+2$, $-o-$ = ground state, \bullet = ordinary excited state, ∇ = hole state, $j_1^{P_1}$ etc. are different assignments). In the bottom part the potential wells and the corresponding levels are drawn; a compact occupation by nucleons has been indicated. Above, nuclear levels are drawn as functions of N . For example, the point $-o-$ on the $j_2^{P_2}$ curve is the ground state of the smaller nucleus N (one unpaired neutron in the $j_2^{P_2}$ shell), and the point ∇ on the same curve is a hole state of the nucleus $N+2$ where the $j_2^{P_2}$ shell is already filled in the ground state. The actual excitation energy has to be inserted with opposite sign if compared with the ordinary excited states.

suggests (with the help of these data) the construction of a system of curves representing the energy levels as functions of the neutron number N (compare fig. 1). In this way a complete survey of nuclear properties will be obtained. It will then be possible to check in some detail the predictions of the shell structure and to determine some fundamental values relevant to it. Our construction is based on the following principles (it is worked out here for the odd neutron case):

A. Representation of ground states.

For every isotope (odd N) for which the experimental assignment j^P of the ground state is known, we determine the minimum ionization (separation) energy τ_{j^P} with the help of the difference of the binding energies B of consecutive odd nuclei; we put

$$\tau_{j^P}(N, Z) = \frac{1}{2} \{B_{j^P}(N, Z) - B_{j^P}(N-2, Z)\}. \quad (1)$$

In this way we only compare nuclei with similar properties (odd N , in general with the same assignment j^P). This would not be the case if we had used the usual definition

$$\tau' = B(N, Z) - B(N-1, Z)$$

which is not suitable for our method. These values τ_{j^P} are then plotted on the vertical axis of our diagram as 'functions' of the neutron number N . (Fig. 2 is a schematic representation of this plot). It is then seen that all points which correspond to the same values of Z and j^P lie on smooth curves K_{Zj^P} . In this way the whole periodic table is covered with a system of regular curves, each corresponding to a set of isotopes with the same values for Z and j^P . (Fig. 3 shows a small part of this extensive diagram for the interval $N = 35-65$; the complete diagram will be reproduced in a special publication.) It is now readily seen that curves corresponding to the same assignment j^P but to different values of Z ($Z, Z+2, Z+4, \dots$) are very similar. They form a regular sequence with nearly equal distances (see fig. 3). For this reason we may define characteristic sub-systems each corresponding to a given assignment j^P . This behaviour corresponds perfectly to the special properties of shell structure: These sub-systems represent in fact our energy surfaces (defined in section 1) by means of a sequence of intersections $Z = \text{const.}$

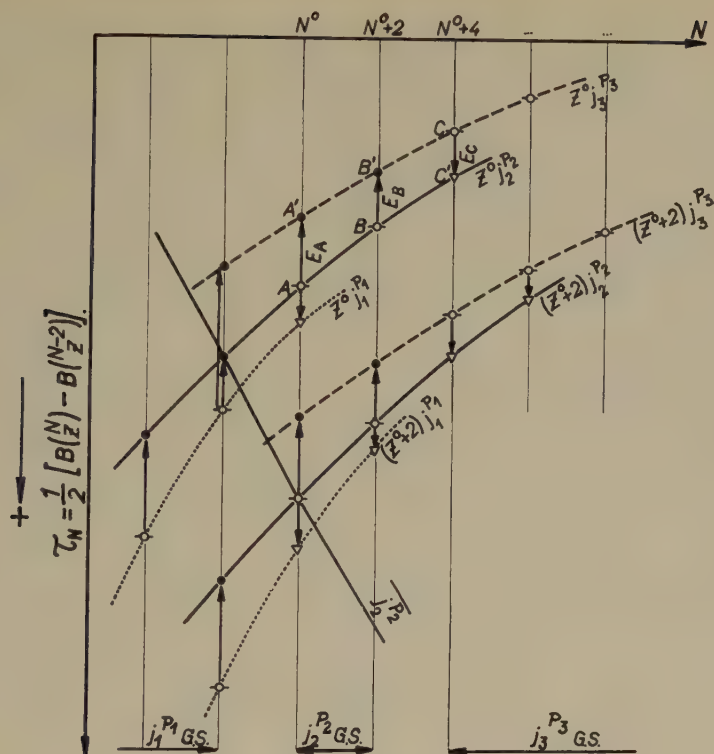


Fig. 2.

The method of construction of the diagram (schematic).

Various nuclei with $N^0 - 2, N^0, N^0 + 2 \dots$ neutrons and $Z^0, Z^0 + 2$ protons are considered. The assignments of their states are denoted by $j_1^{P_1}, j_2^{P_2}, j_3^{P_3}$. First, we construct the ground state points -o- (A, B, C etc.) with the help of the corresponding ionization energies τ_N (plotted on the vertical axis in the downward direction). Next, the excited states are inserted by means of the excitation energies. For the ordinary excited states \bullet (A', B') we draw the excitation energies (E_A, E_B) in the upward direction from the corresponding ground state points. For the hole states ∇ (C') we choose the opposite direction. Eventually, all points (ground states and both kinds of excited states) which correspond to the same assignment j^P and to the same proton number Z are connected by smooth curves. This system K_{ZjP} of curves is drawn for two values ($Z^0, Z^0 + 2$) for the proton number, and three different assignments. We have also drawn a short piece of the mean value curve K_{jP} corresponding to the assignment $j_2^{P_2}$. On the horizontal axis the different ground state regions (G. S.) have been indicated.

B. *Extension with the help of excited states.*

A large number of excited states with a known assignment can now be plotted in our diagram (fig. 2): The excitation energy is drawn along the vertical axis starting from the corresponding ground state point. The sign is negative for ordinary excited states (higher levels in the shell structure) and positive for so called hole-states. In most cases this important distinction can also be made with the help of a phenomenological criterium: Sign minus if in the surrounding region the ground states with the same assignment occur predominantly at the right hand side (larger N) and sign plus if the corresponding ground states are situated on the left. In fact, most of these new points lie on the extension of our curves K_{Zj^P} . This fact again corresponds to the special properties of ideal shell structure: A single particle level appears alternatively as an excited state, ground state and hole state if the neutron number increases (compare fig. 1). This behaviour, however, might be changed to a certain extent by the perturbing direct interactions which must yet be taken into account. It is, therefore, a remarkable experimental result that these general properties of continuity are still maintained, i.e. that a large percentage of all experimental ground states*) and low-lying excited states are embedded into this enlarged scheme. This proves our conjecture, mentioned in section 1, about the influence of the perturbations for a large part of the periodic table. This situation, however, is completely changed in the region of deformed nuclei and for higher excited states.

Some general features of our enlarged system (e.g. the average values for the gradients of our curves) also correspond to the well known properties of the surface representing the 'valley of binding energies' $B(N, Z)$. (Binding energy B plotted as a function of N and Z in a 3-dimensional space.) This function may also be expressed in analytical form⁵⁾. The separation energies τ are then approximately determined from the expression $\partial B / \partial N$ (compare (1)). Our system reveals, however, that the energy surface B for odd nuclei is split into several layers B_{j^P} each corresponding to one of our sub-systems, characterized by a fixed assignment j^P . In addition, there are larger irregularities (ridges) along the lines determined by the magic numbers. Unfortunately it is very difficult to give a complete (3-dimensional) representation of these facts. We therefore construct our condensed '2-dimensional' scheme.

*) There are well known exceptions in the middle regions of the $9/2^+$ and $7/2^-$ shells the experimental assignment being $7/2^+$ instead of $9/2^+$ and $5/2^-$ instead of $7/2^-$.

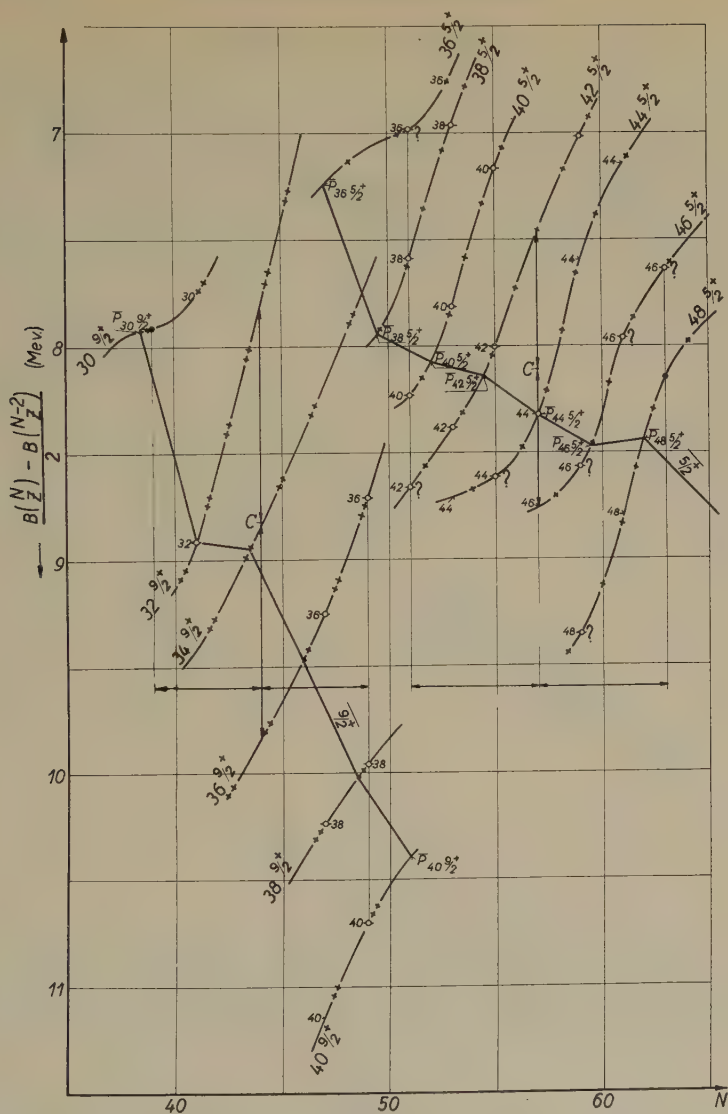


Fig. 3.

Part of the actual representation of levels for the region $N = 35-65$.

The broken curves represent our systems K_{ZjP} . Only the two assignments $jP = 5/2^+$ and $9/2^+$ are considered here. The points C are the centres of gravity of all measured points of the two systems. They were used for the construction of tangents in Fig. 4. The full lines are the mean value curves \bar{K}_{jP} for our two systems. The same symbols as in Fig. 1 are used for the nuclear states (o = ground state). States without measured assignment are indicated by the corresponding number Z . The curve for $Z = 34$ should be discarded.

C. The mean value curves.

In the (N, Z) -plane we now consider the distribution of all stable elements. We then draw an analytical curve (expressed by the function $\bar{N}(Z)$), representing the 'middle line' of this distribution (in the same time the projection of the bottom of the energy valley $B(NZ)$). With the help of this line we construct a 'central point' \bar{P}_{ZjP} on each curve K_{ZjP} of our system: The abscisse \bar{N} is determined by the mean neutron number $\bar{N}(Z)$ corresponding to the proton

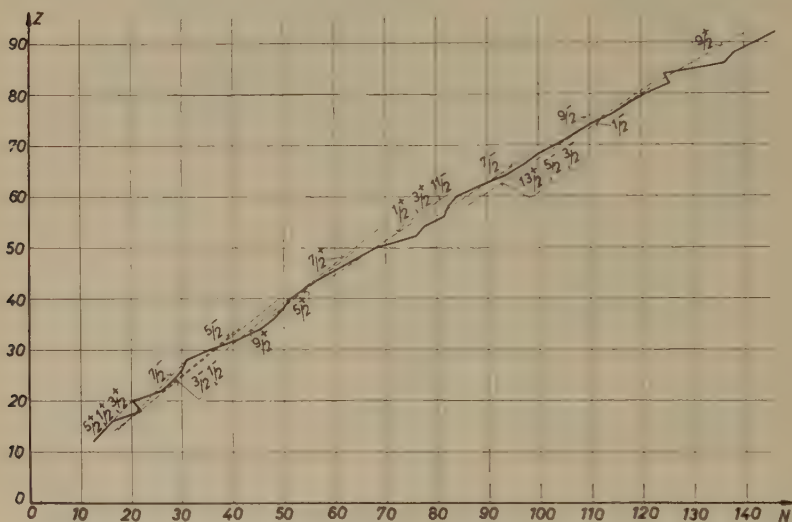


Fig. 4.

The Distribution of the stable elements.

The full drawn curve is plotted along the centres of gravity of all isotopes on an horizontal line (fixed, even Z , weight according to abundance). Dotted lines: Tangents to an averaged middle line $\bar{N}(Z)$ used for the determination of the mean value curves.

number Z of our curve; the coordinates of \bar{P}_{ZjP} in our (τ, N) -plane are, therefore, $\tau_{jP}(\bar{N}(Z), Z)$ and $\bar{N}(Z)$ respectively, (compare fig. 3).

It may now be seen that all points \bar{P}_{ZjP} which belong (in a certain region) to the same assignment j^P (i.e. to the same sub-system) in fact lie on smooth curves \bar{K}_{jP} . In this way we obtain our new system of mean value curves \bar{K}_{jP} . Each \bar{K} corresponds to one of our sub-systems (characterized by the assignment j^P) which in turn represents an energy surface $\tau_{jP}(N, Z)$. It is, therefore, easily seen that

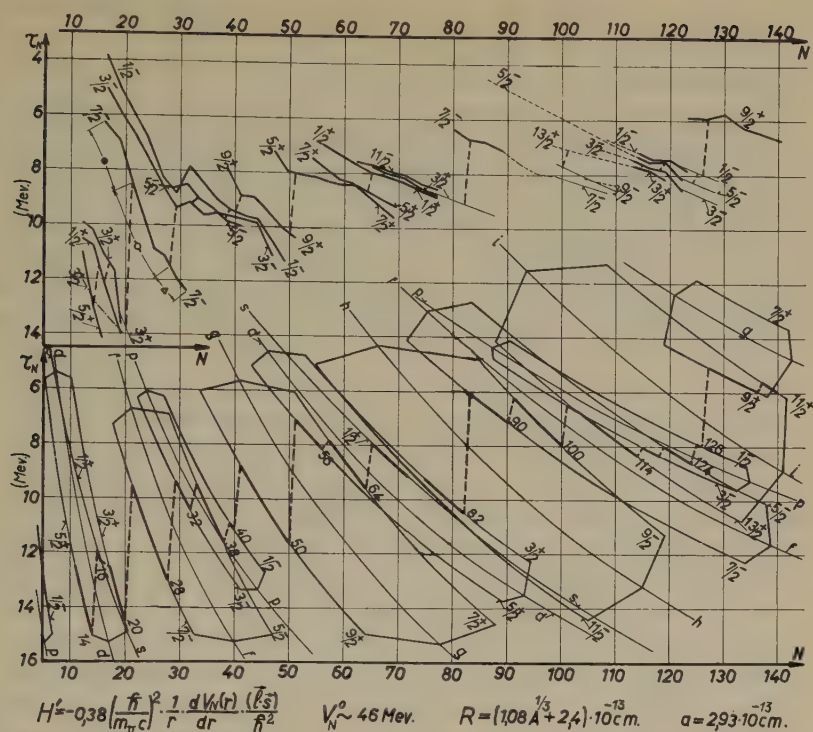


Fig. 5.

The comparison between the experimental data and the single particle levels of the shell model (energy levels as functions of N).

In the top part the experimental data are represented with the help of our mean value curves \bar{K}_{jP} (compare figs. 2 and 3). The thin dotted extensions of these curves are interpolated (lack of experimental evidence). On the $7/2^-$ curve we have indicated the different domains corresponding to hole states (∇), ground state ($-o-$) and excited states (\bullet). The heavy dotted lines always connect the end of the ground state region on one curve with the beginning of this region on the next mean value curve. The length of each curve is determined by β -instability. The curves for the assignments $11/2^-$, $3/2^+$ and $1/2^-$ stop suddenly for $N = 76$. This results from the fact that the corresponding Z lies in the neighbourhood of the magic number 50. There is, therefore, a sudden rise of the highest proton level which causes β^+ -instability of the odd N isotopes. We have inserted a continuous prolongation (thin line) in order to show more clearly the energetic step for $N = 82$. There is a similar situation near $N = 126$.

In the lower part the theoretical one particle levels are drawn. The parameters of the corresponding nuclear potentials and the spin orbit interaction are indicated. The thick lines represent the highest occupied levels (for ground states), the thinner extensions correspond to excited levels. At the lower end of the thin lines the spin orbit splitting is indicated.

this explicit construction of the \bar{K} -system is equivalent to the more geometric definition given in section 1 where the same middle line $\bar{N}(Z)$ has been used.

For practical reasons $\bar{N}(Z)$ was approximated by a series of straight lines (compare fig. 4), each line corresponding to one of our sub-systems. They were determined by the following conditions: (a) The \bar{K} -curves should contain some points \bar{P} which are directly measured. (b) The directions are essentially tangential to a smooth middle line $\bar{N}(Z)$. (c) They are situated in the center region of the nuclear distribution in the (N, Z) -plane (the centers of gravity C of the distributions corresponding to one assignment were used; see fig. 3).

Our new \bar{K} -curves are shown in the upper part of fig. 5 for the whole periodic system. On most of them we can define a middle region which corresponds to the ground states of the generating nuclei. These regions are marked by nearly vertical dotted lines which connect the end of the middle region on one curve with the beginning of the ground state region on the following curve. The lengths of these dotted lines, therefore, represent the average differences of ionization energies of neighbouring nuclei corresponding to different assignments. These energy steps are much larger at the position of the magic numbers. The \bar{K} -system constitutes the main result of our geometry of nuclear levels. It provides an intuitive survey of nuclear properties and a basis for our comparison.

§ 3. Comparison with the shell model.

A. The shell structure. All nucleons are assumed to move independently within a spherically symmetric nuclear potential $V(r)$; a large spin orbit term H' must be taken into account. Therefore, we have to determine the eigenvalues E_n of the operator

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V + H' \quad (2)$$

for the complete sequence of nuclear potentials V which occur in the periodic system. The form of V is shown in fig. 6; it is determined by 3 parameters: Radius R , depth V_0 and the inclination of the walls a (diffuseness of the surface). The first task is the determination of the eigenvalues E_n as functions of these parameters. These rather lengthy calculations (including a rigorous treatment of the spin orbit

term) were accomplished with the help of a graphical method outlined in I*).

The definition of the potential, however, is somewhat different from the one used in the previous paper (I): $V(r)$ now represents, as usual, the whole one particle potential generated by the remaining nucleons in the lowest bound state**).

In view of this definition of V the ionization energy can be determined directly (distance between the last occupied level from the the zero line of V (compare fig. 6)). We assume different potentials for protons and neutrons respectively. The parameters of our neutron potentials were determined by means of the following assumptions:

(a) The radius law $R(A)$ was taken from the new HOFSTADTER⁶⁾ results; a constant was added in order to allow for the finite range of nuclear forces (see fig. 6).

$$R = (1.08 A^{1/3} + 2.4) \cdot 10^{-13} \text{ cm.} \quad (3)$$

(b) The surface diffuseness was assumed constant according to the Hofstadter result for the charge distribution.

$$a = 2.9 \cdot 10^{-13} \text{ cm.}$$

(c) For the depth $V_N^0(A)$ we chose a smooth function which was determined indirectly from our experimental values of the ionization energies. For this purpose the experimental values (according to fig. 5) were represented by a smooth overall mean value curve which had to coincide with the corresponding curve from the theoretical diagram. It is a striking fact that we found a nearly constant value for V_N^0 (i.e. independent of A for $A > 40$, say):

$$V_N^0 \approx 46 \text{ MeV.}$$

This result is in agreement with the constant values of the nuclear densities. (This fact constitutes an indirect check for the validity of the new radius law (3) and the consistency of this model; according to our method the values obtained for $V_N^0(A)$ depend in a rather sensitive manner on the numerical factor in the $A^{1/3}$ term). On the other hand our $V(r)$ agrees fairly well with the result of the WEISSKOPF-FESHBACH⁷⁾ analysis of neutron scattering experiments.

*) This new evaluation has been performed by Mr. A. SCHRÖDER.

**) In paper I the potential was normed in a different way: The depth of the well represented the potential energy per nucleon corresponding to simultaneous discarding of all particles. In this case the sum of the energy-eigenvalues of all nucleons represents the total binding energy of the nucleus. This is no longer the case if we introduce the present definition.

(d) We choose the following expression for the spin orbit term H' :

$$H' = -0.38 \left(\frac{\hbar^2}{m_\pi c} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \frac{1}{\hbar^2} (\vec{l} \vec{s}) \quad (4)$$

(The Compton wave length of the π -meson was introduced for dimensional reasons. The splitting is proportional to l and the gradient of the nuclear potential.) This expression was determined by trial from a comparison with the experimental results (see below). The constant dimensionless factor (0.38) which describes the absolute magnitude of this interaction, constitutes a lower limit: Constant values up to 0.45 might still be compatible with our analysis*).

In the lower part of fig. 5 we have plotted the results of these calculations (theoretical two-dimensional level scheme for ideal shell structure). All eigenvalues are drawn as functions of N and the corresponding quantum numbers j^P are indicated on each curve. (A is

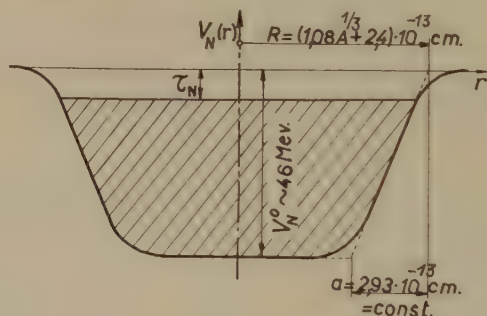


Fig. 6.

The shape of the nuclear potential.

Definition of the parameters R , V_N^0 and the slope a . Shaded area: occupied levels. τ_N = ionization energy (separation energy).

expressed as a continuous function of N by means of our middle line $\bar{N}(Z)$.) The heavy lines indicate the position of the highest occupied level in the ground state (Fermi energy). The dotted lines again indicate that a level has been occupied completely and that a higher one is needed. The extensions of the heavy lines represent excited single particle states. Thus our system shows the behaviour of the ideal one-particle levels for all nuclei situated within the 'middle line' of the distribution of stable elements; it will now be compared to the corresponding experimental system constructed in the previous section.

*) The result of KÖHLER and ERIKSSON¹⁰⁾ is 0.33 in our units. These authors, however, used a flatter shape for the nuclear potential. For this reason a somewhat smaller value for the coupling constant must be expected.

B. *The comparison.* The similarity of the two systems of curves is really striking: There is in fact a perfect one to one correspondence which could hardly be expected to hold to this extent (the theoretical curves representing merely single particle states):

(a) To every theoretical curve there corresponds an experimental one with the same assignment and nearly the same energetic position. We have, in general, the same sequence (from left to right) of excited states, ground states and hole states in both systems of curves.

(b) The inclination of the experimental curves is smaller in all cases: This constitutes the effect of a certain amount of admixtures to our single particle states. On the other hand, the continuous decrease of the inclinations for increasing A corresponds perfectly to the behaviour of the ideal single particle curves.

(c) The typical energetic steps at the position of the magic numbers (20, 28, 50, 82, 126) are somewhat smaller than the theoretical ones (admixtures), but their ratios are nearly equal throughout the periodic table. This fact was important for the determination of the law for the spin orbit coupling. More details about this point will be given in a subsequent paper.

Eventually, we consider the experimental level schemes of the three ideal cases (double magic plus one, i.e. small admixtures):

$$\text{Ca}^{41}, \text{Ca}^{49}, \text{Pb}^{207}.$$

The following table gives the calculated and experimental¹²⁾¹³⁾ excitation energies. Again, the theoretical values are based on our graphical integration method (results from fig. 5).

Table I.

	Ca^{41}		Ca^{49}		Pb^{207}	
	exper.	theor.	exper.	theor.	exper.	theor.
Ground state	7/2 ⁻	7/2 ⁻	3/2 ⁻	3/2 ⁻	1/2 ⁻	1/2 ⁻
excited states	3/2 ⁻ , 1.95	3/2 ⁻ , 3.5	(1/2 ⁻), 2.02	1/2 ⁻ , 2.2	5/2 ⁻ , 0.57	5/2 ⁻ , 0.8
(excitation					3/2 ⁻ , 0.90	3/2 ⁻ , 1.1
energies					13/2 ⁺ , 1.63	13/2 ⁺ , 1.9
in Mevs)	(1/2 ⁻), 2.49	1/2 ⁻ , 5.7			7/2 ⁻ , 2.35	7/2 ⁻ , 3.5

The agreement is particularly good for large A and small excitation energies. For higher excitation pure single particle states can no longer be expected. It is clear, therefore, that the discrepancies always become larger for higher energies. (Ca^{41} is a typical example.)

In addition, it should be borne in mind that our graphical determination becomes rather inaccurate for the levels lying near the ionization edge.

In the region $N = 90-115$ ($Z = 60-75$) there are characteristic differences between the theoretical results from the spherical shells and the experimental values. This is just the region where the highest density of the single particle levels occurs. For this reason spherical structure may become rather unstable. It is a striking fact that nuclear deformation appears in this region. Unfortunately there are too few experimental values for binding energies in this domain. Therefore, large parts of the curves had to be interpolated (dotted). In the region $N = 70-80$ we find for the first time a larger level density: yet, the correspondance of our two schemes is quite good but the quadrupole moments are already much larger than the corresponding single particle values.

It still remains an outstanding result that, in a large region of the periodic system, nearly all low-lying nuclear states (only the $7/2^+$ levels in the $9/2^+$ shell and $5/2^-$ levels in the $7/2^-$ shell are exceptions) can be approximately described by one particle states, even in the case of half filled shells where very different assignments might be expected. Eventually, our theoretical single particle level scheme might represent a common basis for the theoretical calculations needed in order to determine the effect of the direct interaction between nucleons.

§ 4. Light nuclei and spin orbit coupling.

It has been seen from our comparison that the structures of most of the heavier nuclei (A above 30) are rather similar. This striking fact is already suggested by the existence of continuous curves connecting corresponding levels. The situation, however, is very different for light nuclei: A glance at their level schemes⁸⁾ will immediately show that smooth curves, in the former sense, no longer exist. Therefore, it will be interesting to decide whether the same expression (4) for our spin orbit interaction still holds in this region. Although the accurate structure of light nuclei is unknown, there are three pairs of mirror nuclei:



for which one may assume an alcalide structure: There is a stable core (He^4 , C^{12} , O^{16}) surrounded by an extra nucleon. The ionization energy for the extra particle as well as the spacing of the lowest

levels are small (although not extremely small) in comparison to the excitation energy of the corresponding core. From these merely experimental facts the alcalide structure is quite obvious: The extra nucleon is moving in the potential field generated by the core. This field is spherically symmetric, the cores having spin zero in all cases. Therefore, our spin orbit interaction term may be applied in exactly the same form as in section 3.

A more mathematical treatment of these nuclear alcalides was given by one of us⁹). The main point was a development of the stationary state ψ_m of the complete system with the help of the stationary states φ_n of the core:

$$\psi_m(x, x_1 \cdots x_N) = \sum_n C_m^n(x) \varphi_n(x_1 \cdots x_N) \quad (5)$$

($x_1 \dots x_N$ represent the position and spin variables of the nucleons of the core; x is the variable of the extra particle; it plays formally the role of a parameter in this development.) The coefficients $C(x)$ can now be interpreted as wave functions of the extra particle. Our scope is to obtain an equation for these functions alone. For this reason we split the hamiltonian H of the system into two parts in order to introduce the hamiltonian H^0 of the core for which the eigenfunctions φ_n and the eigenvalues E_N^0 are assumed to be known.

$$H = H^0 + H^1. \quad (6)$$

From a generalized perturbation theory with respect to the operator H^1 we obtain the following result: In the lowest approximation the expression (5) for ψ contains only one term:

$$C_m^{n_0} \varphi_{n_0}(x_1 \cdots x_N) \quad (7)$$

That means the core remains in the state n_0 ; it is surrounded by an extra particle described by the wave function $C_m^{n_0}(x)$ determined by a single particle equation containing the central field generated by the core. In the higher approximations, however, further terms of the development (5) will occur. These terms represent admixtures (including the core excitation) which play a rather important role in nuclear structure in contrast to the case of atomic alcalides. In order to satisfy to the exclusion principle in all approximations, our expression (5) has still to be antisymmetrized. For this reason the hamiltonian which describes the extra particle contains, apart from an ordinary central potential with our spin orbit coupling, also an exchange integral operator which is due to this antisymmetrization. From some considerations concerning the structure of the core (the

wave function of the core must be developed with the help of the orbitals of our central potential), it appears that these special exchange operators are of importance only for a few low-lying states $C_m^{n_0}$ of the extra particle (those whose wave functions have large coefficients in the development of the core). The remaining states, therefore, are approximately described by the same hamiltonian which we have used already in section 3. In fig. 7 we have indicated the experimental values for the levels in question (the corresponding levels from mirror nuclei nearly coincide, fig. 8). Several levels (dotted lines, fig. 7) are expected to be strongly shifted by the exchange integral operator; they will be discussed in a later publication. All remaining levels are indicated by heavy lines. These values will be compared to the results from our calculations.

For this purpose, we made some natural assumptions about the nuclear potential generated by the cores (compare fig. 9 left bottom corner). We then applied our former spin orbit term (4) with the same numerical value for the magnitude of the coupling. The parameters of our potentials are partly determined by the known separation energies and by some approximate values for the radii. Again, we used our graphical integration method. The result is shown in fig. 9 (thin curves; their intersections with the vertical lines have to be compared with the horizontal bars). There is a good agreement in nearly all cases. (The $7/2^-$ state in O^{17} shows a rather large displacement due to higher admixtures.)

Combining these facts with the results from section 3, we may conclude that the spin orbit interaction is a characteristic, intrinsic property of the nuclear field. In order to make a preliminary estimate, we replace our nuclear potential by a classical meson field. If we choose a scalar field V we have the following relativistic equation for the nucleon moving in V :

$$c \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \gamma_\mu \right) \psi + mc^2 \psi + V \psi = 0. \quad (8)$$

In the Pauli approximation a spin orbit interaction does, in fact, appear as a relativistic correction, but, as is well known, this term is far too small. The situation, however, is quite different if we introduce a pseudoscalar meson field V' :

$$c \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \gamma_\mu \right) \psi + mc^2 \psi + V' \gamma_5 \psi = 0. \quad (9)$$

Now, the unrelativistic approximation contains, already in the lowest order, a spin dependent term:

$$(\vec{\sigma} \text{ grad } V') \psi. \quad (10)$$

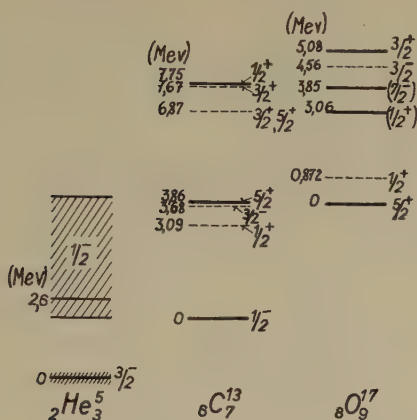


Fig. 7.

Levels of nuclear alkalides (according LAURITSEN *et al.*⁸⁾).

The dotted lines indicate levels which are supposed to be strongly shifted by the exchange integral operator. The full lines represent the levels used for our comparison with the calculations.

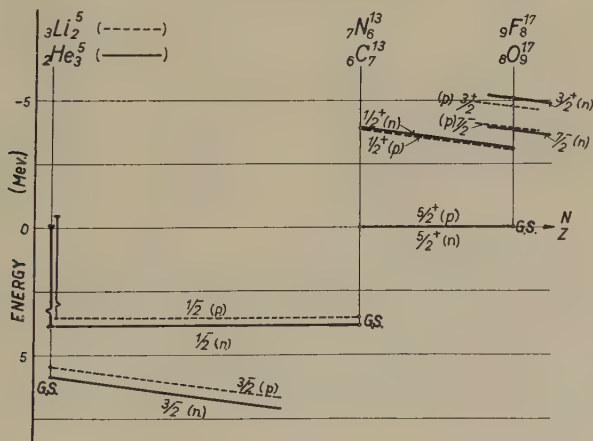


Fig. 8.

Levels of mirror nuclei.

Full lines: levels of the extra neutron; dotted lines: extra proton. The $5/2^+$ levels coincide by construction. The proton levels are slightly compressed with respect to the corresponding neutron levels. This constitutes an effect of the Coulomb energy.

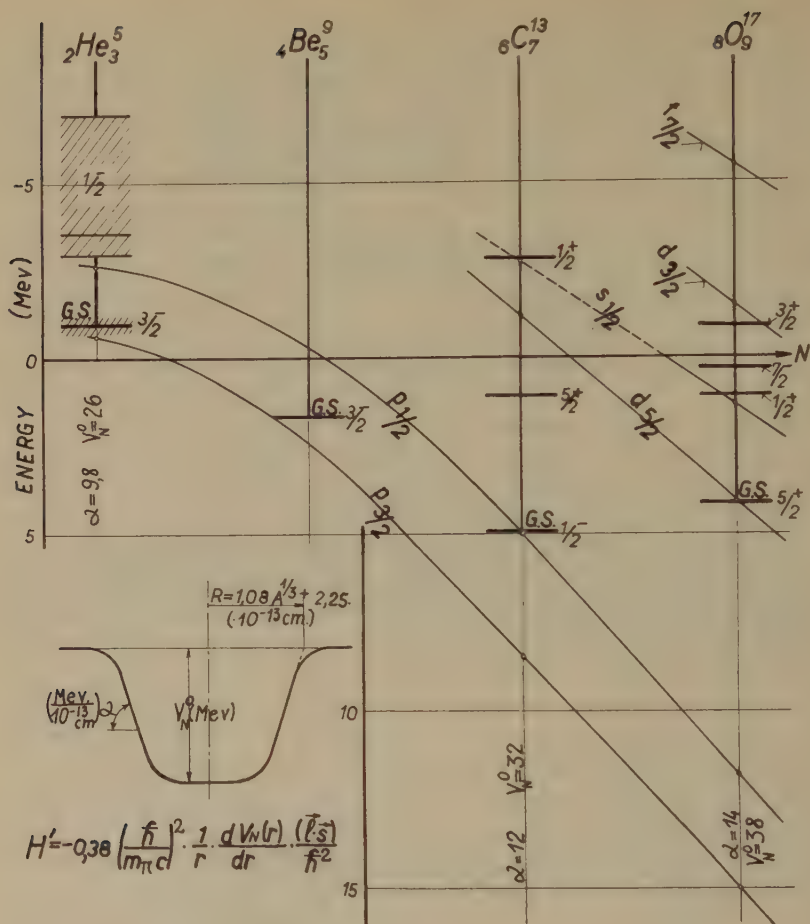


Fig. 9.

Theoretical and experimental levels for light nuclei.

Horizontal bars: experimental (according to Fig. 7). G. S. = ground states (position determined by the ionization energy).

Continuous curves: results from the calculations. The intersection with the vertical lines should be compared with the (experimental) horizontal bars.

Left bottom corner: Potentials generated by the cores used for our calculations (including the spin orbit interaction H').

At first sight, this expression does not have the form of an ordinary spin orbit interaction. It seems, however, very likely that the sequence of one particle levels obtained from (10) is quite similar to the spectra calculated in section 3. The pseudoscalar theory of the nuclear field has some interesting features concerning the definition of

the parity of states: The whole system composed of nucleons and the meson field must be considered for this purpose. There will be a mixing between even and odd single particle states which might throw some light on the properties of nuclear magnetic moments. Thus, this paper constitutes the basis for further work.

Acknowledgements: As far as one of us (*T*) is concerned, the work was carried out with the help of a grant by the "Schweizerische Nationalfond". For this we should like to express our thanks to the "Forschungsrat". To Mr. A. SCHRÖDER we are indebted for a new evaluation of the energy levels.

References.

- ¹) KLINKENBERG, P. F. A., Rev. Mod. Phys. **24**, 63 (1952).
- ²) BLEULER, K., and TERREAUX, Ch., Helv. Phys. Acta **28**, 245 (1955), here quoted as I.
- ³) WAPSTRA, A. H., Physica **21**, 367, 385 (1955).
- ⁴) HUIZENGA, J. R., Physica **21**, 410 (1955).
- ⁵) BETHE and BACHER, Rev. Mod. Phys. **8**, 82 (1936).
- ⁶) HAHN, B., RAVENHALL, D. G., and HOFSTADTER, R., Phys. Rev. **101**, 1131 (1956).
- ⁷) FESHBACH, H., PORTER, C. E., and WEISSKOPF V. F., Phys. Rev. **96**, 448 (1954).
- ⁸) AJZENBERG, F., and LAURITSEN, T., Rev. Mod. Phys. **27**, 77 (1955).
- ⁹) BLEULER, K., Proceedings of the 1954 Glasgow Conference on Nuclear and Meson Physics, p. 132.
- ¹⁰) ERIKSSON, T., Nuov. Cim. **2**, 907 (1955); KÖHLER, S., Nuov. Cim. **2**, 911 (1955).
- ¹¹) BOHR, A., Dan. Mat.-fys. Medd. **26**, No. 14 (1952); BOHR, A., and MOTTELSON, B. R. Dan. Mat.-fys. Medd. **27**, No. 16 (1953); BOHR, A., Rotational states of nuclei København 1954; GOTTFRIED, K., P. R. **103**, 107 (1956); MOSZKOWSKI, S. A., P. R. **103**, 1328 (1956); F. VILLARS, Phys. Rev. (to be publ.)
- ¹²) ALBURGER, D. E., and SUNYAR, A. W., P. R. **99**, 695 (1955).
- ¹³) NUSSBAUM, R. H., Thesis Amsterdam University (1954). Nuclear Levels in the neighbourhood of the $1f_{7/2}$ state; BRAAMS, C. M., Thesis Utrecht University (1956). Energy levels of calcium isotopes; BRAAMS, C. M., P. R. **103**, 1310 (1956).
- ¹⁴) KATHERINE WAY a. o., Nuclear Data.

Exhaustion barriers in zinc sulphide

by **G. F. Alfrey and K. N. R. Taylor**

Electron Physics Department, Birmingham University.

(25. I. 1957.)

Summary. The nature of the exhaustion barrier at a metallic contact to a zinc sulphide crystal is considered in the light of the evidence of electroluminescence and of the effect of electric fields on the scintillations produced by alpha particles. The evidence suggests that the donor states whose depletion gives rise to the barrier are concentrated at a single energy level, rather than distributed through the forbidden band.

In a recent paper, ROSE (1956) has considered the nature of the exhaustion layer present at the boundary between a metallic electrode and an insulating crystal. The theory proposed by SCHOTTKY (1939) considers only electron traps of a single depth near the FERMI level and disregards other trapping states. ROSE suggests that for many substances a more realistic theory should consider trapping states distributed in energy throughout the forbidden band. The properties of a space charge layer of this kind differ in important respects from those deduced by SCHOTTKY.

Zinc sulphide is a material to which this modified theory might very reasonably be applied. The purpose of this paper is to examine the results of those experiments made on crystalline zinc sulphide in which the properties of the barrier should be particularly important. No systematic study of the electrical properties of zinc sulphide has been carried out, and any evidence is necessarily indirect.

Some evidence arises from the study of electroluminescence. In zinc sulphide the occurrence of electroluminescence can satisfactorily be explained in terms of the excitation of luminescence centres by electrons which have been accelerated in the conduction band by the applied field. The electric field strengths at which electroluminescence first becomes observable can be calculated assuming a uniform potential drop across the crystal. At such field strengths, the probability of accelerating free electrons to sufficiently high energies is inappreciable. Consequently it must be assumed that the field is not uniform, so that a region of high field strength exists in the electroluminescent crystal. The evidence suggests that the high

field region may be provided by an exhaustion barrier at the negative electrode.

Attempts to develop a quantitative theory of electroluminescence have assumed the field distribution in the barrier region calculated by SCHOTTKY as mentioned above. Thus, the probability that an electron in the conduction band will gain enough energy E to excite luminescence is proportional to $\exp(\alpha/F)$, where F is the local electric field strength and $\alpha = \alpha(E)$.

For a SCHOTTKY barrier, the maximum field strength is

$$F_0 = \text{constant} \cdot V^{\frac{1}{2}}$$

so the electroluminescent brightness B is proportional to $\exp(\alpha/F)$, i. e. to $\exp(\alpha/V^{\frac{1}{2}})$.

The corresponding expressions for the maximum field strength given by ROSE is

$$F_0 = \text{constant} \cdot V$$

so that now B is proportional to $\exp(\alpha/V)$.

Comparison with experiment shows that the former expression for the variation of electroluminescence with applied voltage is the more satisfactory for single crystals (ALFREY and TAYLOR 1955), powder layers (ZALM, DIEMER and KLASSENS 1955), or evaporated films (SCHWERTZ and FREUND 1955).

In the absence of a recognized method for making ohmic contact to zinc sulphide crystals, direct electrical investigation of the properties of a single barrier layer is not possible. The barrier region can, however, be probed by the use of a beam of alpha particles. These are used in preference to other nuclear radiations because their range in the crystal is comparable with the barrier thickness, so giving rise to a large ionisation density in that region of the crystal where the field strength is high. The scintillations produced are observed with a photomultiplier and the height of the output pulses measured.

We have investigated the effect of electric fields on scintillations produced by alpha particles entering the crystal through a thin metal electrode evaporated onto one surface. The crystal is supported on a plate of conducting glass which forms the other electrode. When the first electrode is positive, the field is without effect on the pulses, but if this electrode is negative the pulses are reduced in height.

This result confirms the view that there is in fact a region of high field strength in zinc sulphide crystals, and that it is located at the negative electrode.

When the „quenching“ effect of the electric field on the scintillations is considered quantitatively it is found that the results are in agreement with the Schottky theory, according to which the barrier thickness depends on the voltage applied to the crystal. In the type of barrier considered by Rose, the thickness does not change appreciably with applied voltage. Since the results of our experiments cannot be reconciled with the idea of a constant barrier thickness, the theory of Schottky would seem to be more appropriate.

A detailed account of these experiments will be published elsewhere.

Evidence from the luminescent properties of zinc sulphide all points towards the existence of trapping states distributed in energy, but to derive the distribution of these states from, for instance, thermoluminescence data is a problem which has not been satisfactorily solved. Consideration of the nature of the depletion barriers in zinc sulphide provides an opportunity of studying the shallower trapping states by a separate method, and the phenomena we have discussed are concerned with these barriers.

Two simple assumptions may be made about the energy distribution of these traps: either they are concentrated at a single energy level, or are uniformly distributed. The evidence we have discussed shows that the first of these assumptions is the more satisfactory in the case of zinc sulphide.

References.

- ALFREY, G. F., and TAYLOR J. B., *Proc. Phys. Soc.* **68B**, 775 (1955).
ROSE A., *Helv. Phys. Acta*, **29**, 199 (1956).
SCHOTTKY, W., *Z. Phys.* **113**, 367 (1939).
SCHWERTZ F. A., and FREUND R. E., *Phys. Rev.* **98**, 1134 (1955).
ZALM P., DIEMER G., and KLASSENS H. A., *Philips. Res. Rep.* **10**, 205 (1955).
-

Théorie de la Radiation de Photons de Masse Arbitrairement petite*)

par E. C. G. Stueckelberg

Institut de Physique de l'Université, Genève (Suisse).

(10. XI. 1956.)

If the photon has a mass $\hbar\mu \neq 0$, a canonical transformation yields a Hamiltonian containing the energies: 1. of the charged field (including the Yukawa potential energy); 2. of the transversal and longitudinal photons and 3. an interaction term. The interaction term between charge and longitudinal photons is smaller than the transversal term by a factor μ/ω , if $\hbar\omega$ is the photon energy. Thus the limit $\mu \rightarrow 0$, which replaces the Yukawa potential by the Coulomb potential, is possible. The longitudinal photons, presenting no interaction, can pass freely through the walls of a cavity and Planck's radiation law holds. The necessary and sufficient condition for this result is the continuity equation for electric charge.

1. Introduction et Résultat.

Dans une électrodynamique dont les photons ont une masse $\hbar\mu^{**})$ non nulle, les potentiels \vec{A} et Φ apparaissent explicitement, multipliés par μ^2 , dans les premiers membres des équations inhomogènes de MAXWELL. Il s'ensuit que l'équation de continuité de la charge électrique cesse d'être une conséquence de ces équations. Le but de cet article est de démontrer que *la conservation de la charge* est essentiellement *la seule condition* qui doit être réalisée pour que, dans la limite où la masse du photon tend vers zéro ($\mu \rightarrow 0$), *seules les ondes de polarisation transversale (t) présentent une interaction avec la matière*. Les ondes longitudinales (l) ne sont ni émises, ni absorbées. Ainsi, à la limite, une enceinte n'est en équilibre thermique qu'avec les photons transversaux, les photons longitudinaux traversant librement ses parois. La loi du rayonnement de PLANCK est donc assurée. BASS et SCHROEDINGER¹⁾ ont récemment illustré ce phénomène en prouvant que, dans la limite considérée, les photons longitudinaux ne peuvent être absorbés par un conducteur.

*) Recherche subventionnée par la Commission Suisse de l'Energie Atomique (C. S. A.).

**) La vitesse de la lumière est choisie comme unité de vitesse.

Nous avons montré ailleurs²⁾ que la puissance rayonnée par un dipôle, oscillant avec la pulsation ω , comporte le terme habituel dû à l'onde transversale, et un terme plus petit dans le rapport $\mu^2/2\omega^2$ dû à l'onde longitudinale.

Dans cet article, nous démontrons le théorème suivant. Si l'hamiltonienne covariante H , dont résultent les équations de MAXWELL et les équations du mouvement de la matière en interaction avec le champ électromagnétique, est une somme de deux termes:

$$H = H_{\text{e.m.}}[\vec{A}, \vec{E}, \varrho] + H_{\text{mat}}[p, q, \vec{A}] \quad (1.1)$$

où \vec{E} est le champ électrique, ϱ la densité de charge, et où p et q symbolisent les variables canoniques décrivant la matière, il existe une transformation canonique, transformant une grandeur X en \bar{X} ;

$$\bar{X} = X + \{F, X\} + \frac{1}{2!}\{F, \{F, X\}\} + \dots * \quad (1.2)$$

telle que la transformée de H ait la forme:

$$H = \sum_{\vec{k}} \sum_n a_{\vec{k},n}^* a_{\vec{k},n} \omega_{\vec{k},n} + \frac{1}{8\pi} \int \int dV(\vec{x}) dV(\vec{x}') \varrho(\vec{x}) \frac{1}{r} e^{-\mu r} \varrho(\vec{x}') + H_{\text{mat}}[p, q, \vec{A}^{(\mu)}] ** \quad (1.3)$$

avec: $\omega_{\vec{k}} = \sqrt{\mu^2 + |\vec{k}|^2}$, $r = |\vec{x} - \vec{x}'|$. $a_{\vec{k},n}$ sont les amplitudes canoniques des ondes de vecteur d'onde \vec{k} (compatible avec un volume de périodicité V). Les indices $n = 1, 2$ se réfèrent aux deux polarisations transversales $\vec{e}_{k,1}$ et $\vec{e}_{k,2}$, et $n = 3$ à la polarisation longitudinale $\vec{e}_{k,3}$. H est donc formée de la somme des énergies de toutes les ondes possibles, de l'énergie de Yukawa et de l'énergie de la matière soumise au champ de radiation $\vec{A}^{(\mu)}$ (dans lequel l'amplitude longitudinale $\vec{e}_{k,3} a_{k,3}$ apparaît réduite par le facteur μ/ω_k par rapport aux amplitudes transversales $\vec{e}_{k,1} a_{k,1}$ et $\vec{e}_{k,2} a_{k,2}$).

COESTER³⁾ a trouvé ce même facteur μ^2/ω_k^2 dans le formalisme d'interaction (matrice S). Dans ce formalisme, l'analogie formelle entre $\mu = 0$ et $\lim \mu = 0$ a aussi été démontrée par UMEZAWA⁴⁾ et GLAUBER⁵⁾. Ces trois auteurs sont obligés d'imposer une condition supplémentaire à un champ ayant plus de trois «polarisations», dont l'une correspond à des énergies négatives. Notre méthode évite ce

*) $\{F, X\}$ est la parenthèse de Poisson correspondant à $i[F, X]/\hbar$ en théorie quantique; (1.2) peut s'écrire dans ce cas: $\bar{X} = \exp(iF/\hbar) X \exp(-iF/\hbar)$.

**) $\hbar^{-\frac{1}{2}} a_{\vec{k},n}$ et $\hbar^{-\frac{1}{2}} a_{\vec{k},n}^*$ sont, en théorie quantique, les opérateurs d'annihilation et de création d'un photon dans l'onde (\vec{k}, n) . L'indice k symbolise le vecteur \vec{k} en $a_{\vec{k},n}$ et $\vec{e}_{\vec{k},n}$.

détour. On peut obtenir une matrice S invariante en suivant une méthode analogue à celle esquissée dans un article antérieur⁶⁾.

Il est remarquable que la limite $\mu \rightarrow 0$ n'existe pas pour l'hamiltonienne initiale H (cf. 2,4). Par contre, elle peut être effectuée sans difficulté dans \bar{H} et conduit au résultat attendu: $\vec{A}^{(r)}$ ne contient plus que les amplitudes transversales $\vec{e}_{k,1} a_{k,1}$ et $\vec{e}_{k,2} a_{k,2}$ et l'énergie de Yukawa devient l'énergie de Coulomb. La démonstration vaut en théorie classique aussi bien qu'en théorie quantique du fait de la correspondance entre parenthèses de Poisson et commutateurs.

Les conditions pour que la transformation canonique donnant (1.3) existe sont:

$$\{\vec{E}(\vec{x}), \varrho(\vec{x}')\} = 0; \quad \{\vec{A}(\vec{x}), \varrho(\vec{x}')\} = 0 \quad (1.4)$$

$$\{\varrho(\vec{x}), \varrho(\vec{x}')\} = 0 \quad (1.5)$$

$$\dot{\varrho} = \{H, \varrho\} = \{H_{\text{mat.}}, \varrho\} = -\text{div } \vec{J} \quad (1.6)$$

où \vec{J} est la densité de courant définie par:

$$J_i(\vec{x}) = -\frac{\delta H_{\text{mat.}}}{\delta A_i(\vec{x})} = J_i[p, q, \vec{A}]. \quad (1.7)$$

Les conditions (1.4) à (1.6) sont vérifiées en théorie non-relativiste et relativiste de particules ponctuelles, ainsi que par tous les types de champs matériels, même en présence d'interaction mutuelle non électromagnétique, à condition qu'elle préserve l'équation de continuité (1.6).

2. L'Hamiltonienne Covariante.

Si $\mu \neq 0$, \vec{A} est canoniquement conjugué au champ électrique \vec{E} ;

$$\{A_i(\vec{x}), E_i(\vec{x}')\} = \delta_{ii}, \quad \delta(\vec{x} - \vec{x}'). \quad (2.1)$$

Les autres parenthèses s'annulent. Le champ magnétique \vec{B} et le potentiel scalaire Φ sont définis par:

$$\vec{B}[\vec{A}] = \text{rot } \vec{A} \quad (2.2)$$

$$\Phi[\vec{E}, \varrho] = \mu^{-2}(\varrho - \text{div } \vec{E}). \quad (2.3)$$

H est la quatrième composante du quadrivecteur impulsion-énergie, le terme $H_{\text{e.m.}}$ ayant la forme:

$$\begin{aligned} H_{\text{e.m.}}[\vec{A}, \vec{E}, \varrho] &= \frac{1}{2} \int dV [B^2 + E^2 + \mu^2(\Phi^2 + A^2)] \\ &= H_{\text{e.m.}}^0[\vec{A}, \vec{E}] + \frac{1}{2\mu^2} \int dV (-2\varrho \text{div } \vec{E} + \varrho^2). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Les équations du mouvement résultant de (2.4) sont, en vertu de (1.4)—(1.7) et (2.1):

$$\dot{\vec{A}} = \{H, \vec{A}\} = -\frac{\delta H}{\delta \vec{E}} = -\vec{E} - \text{grad } \Phi \quad (2.5)$$

$$\dot{\vec{E}} = \{H, \vec{E}\} = \frac{\delta H}{\delta \vec{A}} = \text{rot } \vec{B} + \mu^2 \vec{A} - \vec{J}. \quad (2.6)$$

(2.2) et (2.5) donnent les deux équations de Maxwell homogènes:

$$\text{div } \vec{B} = 0 \quad \vec{B} = -\text{rot } \vec{E}. \quad (2.7)$$

(2.3) et (2.6) sont les équations inhomogènes de Maxwell, qui ont pour conséquence:

$$\dot{\varrho} + \text{div } \vec{J} = \mu^2 (\Phi + \text{div } \vec{A}) \quad (2.8)$$

ce qui montre que la conservation de la charge n'est pas une conséquence des équations de Maxwell si $\mu \neq 0$.

Pour donner à l'hamiltonienne $H_{\text{e.m.}}^0$ du champ électromagnétique libre la forme:

$$H_{\text{e.m.}}^0 = \sum_{\vec{k}} \sum_n a_{k,n}^* a_{k,n} \omega_k \quad (2.9)$$

$$\{a_{k,n}, a_{k',n'}^*\} = i \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{n,n'}; \quad \{a_{k,n}, a_{k',n'}\} = 0 \quad (2.10)$$

il faut d'abord décomposer \vec{E} et \vec{A} en parties transversale (t) et longitudinale (l):

$$\vec{E} = \vec{E}^{(t)} + \vec{E}^{(l)}; \quad \vec{A} = \vec{A}^{(t)} + \vec{A}^{(l)}. \quad (2.11)$$

On obtient:

$$H_{\text{e.m.}}^0[\vec{A}, \vec{E}] = \frac{1}{2} \int dV [\vec{A}^{(t)} Y^{-1} \vec{A}^{(t)} + |\vec{E}^{(t)}|^2 + \mu^{-2} \vec{E}^{(l)} Y^{-1} \vec{E}^{(l)} + \mu^2 |\vec{A}^{(l)}|^2] \quad (2.12)$$

utilisant l'opérateur:

$$Y^{-1} = \mu^2 - \Delta; \quad Y^{-1} e^{\pm i \vec{k} \cdot \vec{x}} = \omega_k^2 e^{\pm i \vec{k} \cdot \vec{x}} \quad (2.13)$$

(2.12) donne (2.9), compte tenu de (2.10), si l'on y introduit des développements en ondes planes. Les développements des composantes transversales ont la forme habituelle:

$$\vec{A}^{(t)} = \sum_{\vec{k}} \sum_{n=1,2} (2V \omega_k)^{-\frac{1}{2}} [a_{k,n} e^{i \vec{k} \cdot \vec{x}} + a_{k,n}^* e^{-i \vec{k} \cdot \vec{x}}] \vec{e}_{k,n}^* \quad (2.14)$$

$$\vec{E}^{(t)} = i \sum_{\vec{k}} \sum_{n=1,2} (\omega_k / 2V)^{\frac{1}{2}} [a_{k,n} e^{i \vec{k} \cdot \vec{x}} - a_{k,n}^* e^{-i \vec{k} \cdot \vec{x}}] \vec{e}_{k,n}^* \quad (2.15)$$

La masse μ apparaît explicitement dans le développement des composantes longitudinales :

$$\vec{A}^{(l)} = \mu^{-1} \sum_{\vec{k} \neq 0} (\omega_k / 2V)^{\frac{1}{2}} [a_{k,3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} + a_{k,3}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}}] \vec{e}_{k,3}^* \quad (2.16)$$

$$\vec{E}^{(l)} = i\mu \sum_{\vec{k} \neq 0} (2V \omega_k)^{-\frac{1}{2}} [a_{k,3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} - a_{k,3}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}}] \vec{e}_{k,3}^* \quad (2.17)$$

Les trois vecteurs $\vec{e}_{k,n}$ sont orthonormaux, $\vec{e}_{k,3}$ étant parallèle à \vec{k} . On vérifie que ces développements conduisent effectivement à (2.9) et que (2.1) est une conséquence de (2.10).

3. La Transformation Canonique.

Nous allons montrer que la transformation canonique (1.2) engendrée par :

$$F[\vec{A}, \varrho] = \int dV \varrho \operatorname{div} Y \vec{A} = - \int dV \vec{A} \operatorname{grad} Y \varrho \quad (3.1)$$

où Y est l'opérateur intégral associé au potentiel de Yukawa :

$$Y \varrho(\vec{x}) = \frac{1}{4\pi} \int dV(\vec{x}') \frac{1}{r} e^{-\mu r} \varrho(\vec{x}') \quad (3.2)$$

$$Y^{-1} Y - 1 = (\mu^2 - \Delta) Y - 1 = 0 \quad (3.3)$$

transforme (1.1) en (1.3) si $H_{e.m.}$ est donnée par (2.4) et si l'équation de continuité (1.6) est valable. Désignant les champs transformés par $\vec{\bar{A}}, \dots$, (1.2) et (3.1) donnent :

$$\vec{\bar{A}} = \vec{A} \quad (3.4)$$

$$\vec{\bar{E}} = \vec{E} - \operatorname{grad} Y \varrho \quad (3.5)$$

$$\bar{\varrho} = \varrho. \quad (3.6)$$

\vec{E} est maintenant le *champ électrique de radiation*, qui s'obtient en soustrayant de $\vec{\bar{E}}$ le champ de Yukawa dû à la distribution de charge ϱ . Le remplacement de \vec{A} , \vec{E} et ϱ par $\vec{\bar{A}}$, $\vec{\bar{E}}$, et $\bar{\varrho}$ dans (2.4)

*) $k_i = 2\pi m_i / L_i$; $m_i = -\infty, \dots, -1, 0, 1, 2, \dots, +\infty$. $V = L_1 L_2 L_3$. Les composantes transversales sont définies par $\operatorname{div} \vec{A}^{(l)} = \operatorname{div} \vec{E}^{(l)} = 0$, les développements de $\vec{A}^{(l)}$ et $\vec{E}^{(l)}$ contiennent *trois* polarisations pour $k \neq 0$, alors qu'il n'existe pas de terme correspondant à $\vec{k} = 0$ dans $\vec{A}^{(l)}$ et $\vec{E}^{(l)}$. Voir équation (3.13).

donne $H_{\text{e.m.}}[\vec{A}, \vec{E}, \varrho]$; utilisant (3.4) — (3.6), on obtient l'expression de $H_{\text{e.m.}}$ en fonction de \vec{A} , \vec{E} et ϱ :

$$\begin{aligned} \bar{H}_{\text{e.m.}}[\vec{A}, \vec{E}, \varrho] &= H_{\text{e.m.}}[\vec{A}, \vec{E}, \bar{\varrho}] = H_{\text{e.m.}}^0[\vec{A}, \vec{E}] + \\ &+ \int dV \varrho [Y - \mu^{-2} (\Delta Y + 1)] \operatorname{div} \vec{E} \\ &+ \frac{1}{2} \int dV \varrho [-Y \Delta Y + \mu^{-2} (\Delta Y)^2 + \mu^{-2} (2 \Delta Y + 1)] \varrho. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Le deuxième terme (couplage entre \vec{E} et ϱ) est nul en vertu de (3.3). En appliquant deux fois l'identité (3.3) on réduit le troisième terme à $\frac{1}{2} \int dV \varrho Y \varrho$. Ainsi, la transformée de $H_{\text{e.m.}}$, exprimée en termes des grandeurs initiales, est identique à la somme des deux premiers termes de (1.2).

Pour le troisième terme de (1.2), on démontre l'identité, terme à terme, des deux développements:

$$\begin{aligned} \bar{H}_{\text{mat.}}[p, q, \vec{A}] &= H_{\text{mat.}}[p, q, \vec{A}] + \{F, H_{\text{mat.}}\} + \\ &\frac{1}{2!} \{F, \{F, H_{\text{mat.}}\}\} + \dots \end{aligned} \quad (3.8)$$

et

$$\begin{aligned} H_{\text{mat.}}[p, q, \vec{A}^{(r)}] &= H_{\text{mat.}}[p, q, \vec{A}] + \int dV \sum_i \frac{\delta H_{\text{mat.}}}{\delta \vec{A}_i} D_i \\ &+ \frac{1}{2!} \int dV \int dV' \sum_i \sum_{i'} \frac{\delta^2 H_{\text{mat.}}}{\delta \vec{A}_i \delta \vec{A}'_{i'}} D_i D'_{i'} + \dots \end{aligned} \quad (3.9)$$

avec $\vec{A}^{(r)} = \vec{A} + \vec{D}$, et où l'on a écrit \vec{A} , \vec{A}' pour $\vec{A}(\vec{x})$ et $\vec{A}(\vec{x}')$. Cette démonstration utilise (1.6) et (1.7). Pour la première parenthèse de (3.8) on trouve:

$$\begin{aligned} \{F, H_{\text{mat.}}\} &= \int dV \varrho \operatorname{div} Y \vec{A} - \int dV \operatorname{div} \vec{J} \operatorname{div} Y \vec{A} - \\ &= - \int dV \vec{J} \operatorname{grad} \operatorname{div} Y \vec{A} - \int dV \frac{\delta H_{\text{mat.}}}{\delta \vec{A}} \cdot \Delta Y \vec{A}^{(l)}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Les développements (3.8) et (3.9) sont donc identiques au premier ordre si: $\vec{D} = \Delta Y \vec{A}^{(l)}$, c'est-à-dire:

$$\vec{A}^{(r)} = \vec{A}^{(t)} + \vec{A}^{(l)} + \Delta Y \vec{A}^{(l)} = \vec{A}^{(t)} + \mu^2 Y \vec{A}^{(l)}. \quad (3.11)$$

En vertu de (cf. 2.13):

$$Y e^{\pm i \vec{k} \cdot \vec{x}} = \omega_k^{-2} e^{i \vec{k} \cdot \vec{x}} \quad (3.12)$$

le développement de $\vec{A}^{(r)}$ s'écrit :

$$\vec{A}^{(r)} \vec{x} = \sum_{\vec{k}} (2V \omega_k)^{-\frac{1}{2}} \left[\left(\sum_{n=1,2} a_{k,n} \vec{e}_{k,n} + \frac{\mu}{\omega_k} a_{k,3} \vec{e}_{k,3} \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} + \text{compl. conj.} \right]. \quad (3.13)$$

Les amplitudes longitudinales apparaissent réduites par le facteur μ/ω_k . Vu la définition des sommes sur \vec{k} (cf. la note relative à l'éq. (2.14)), l'onde longitudinale ne contient pas de terme correspondant à $\vec{k} = 0$ (pour lequel $\mu/\omega_k = 1$). Ainsi, dans la limite $\mu \rightarrow 0$, on a rigoureusement :

$$\lim_{\mu \rightarrow 0} (\vec{A}^{(r)} - \vec{A}^{(t)}) = \lim_{\mu \rightarrow 0} \mu^2 Y \vec{A}^{(0)} = 0 \quad (3.14)$$

c'est-à-dire : le champ de radiation qui interagit avec la matière est uniquement composé de la composante transversale $\vec{A}^{(t)}$.

Pour les termes suivants de (3.8), on a :

$$\begin{aligned} \{F, \{F, H_{\text{mat.}}\}\} &= \int dV \left\{ F, \frac{\delta H_{\text{mat.}}}{\delta \vec{A}} \right\} \vec{D} = \\ &= \int dV \int dV' \sum_i \sum_{i'} \frac{\delta^2 H_{\text{mat.}}}{\delta A_i \delta A'_{i'}} D_i D'_{i'}, \text{ etc.} \end{aligned} \quad (3.15)$$

du fait que $\{F, \vec{D}\} = 0$. Remarquons pour terminer que des calculs analogues donnent pour le courant transformé, à l'aide de (1.7), l'expression :

$$\vec{J} = \vec{J}[p, q, \vec{A}^{(r)}]. \quad (3.16)$$

Références.

- 1) L. BASS et E. SCHROEDINGER, Proc. Roy. Soc. **A 232**, 1 (1955).
- 2) E. C. G. STUECKELBERG, Helv. Phys. Acta **14**, 51 (1941), formule (3.9), p. 63.
- 3) F. COESTER, Phys. Rev. **83**, 788 (1951).
- 4) H. UMEZAWA, Progr. Theor. Phys. **7**, 551 (1952).
- 5) R. J. GLAUBER, Prog. Theor. Phys. **9**, 295 (1953).
- 6) E. C. G. STUECKELBERG et A. PETERMANN, Helv. Phys. Acta **26**, 499 (1953), équations (5.16) et (5.17).

Résonance paramagnétique aux très basses fréquences

par Roland Beeler et Dominique Roux

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Genève.

(5 I 1957.)

Résumé. Ce travail a pour but l'étude de la forme des courbes en résonance paramagnétique électronique pour des champs H_0 de l'ordre de la largeur de la raie.

Nous avons opéré à des fréquences comprises entre 250 kc et 60 kc avec des échantillons de sodium en solution dans l'ammoniac. Les courbes de χ' et χ'' en fonction de H_0 ont été relevées avec un dispositif du type de BLOCH et sont comparées aux valeurs calculées par la méthode de GARSTENS.

Introduction.

La résonance paramagnétique dans les champs faibles a été étudiée par GARSTENS *et al.*¹⁾²⁾³⁾ et BECKER⁴⁾; des équations pour χ' et χ'' sont proposées par (GARSTENS³⁾ et ont été vérifiées avec un dispositif du type de Purcell permettant de relever la forme des courbes suivant l'axe d'émission H. F. (axe des x).

Les mesures ont porté sur des échantillons de DPPH et de tri-*p*-nitro-phényl-méthyl dans la gamme de fréquence de 15 Mc à 0,6 Mc, correspondant à des champs magnétiques compris entre 5 Oe et 0,3 Oe.

Nous avons réalisé des expériences analogues⁵⁾ en nous plaçant dans des conditions expérimentales très différentes:

1. Nous avons relevé des courbes avec un dispositif de Bloch, c'est-à-dire suivant l'axe perpendiculaire au champ H. F. en tenant compte des effets de saturation.

2. Utilisation d'échantillon de sodium en solution dans l'ammoniac liquide permettant de travailler à des champs inférieurs à 100 mOe, soit des fréquences comprises entre 250 kc et 60 kc.

Equations en polarisation linéaire.

Les équations développées par GARSTENS sont des équations de BLOCH modifiées dans lesquelles on tient compte du fait que les champs continu H_0 et haute fréquence H_1 sont d'un ordre de grandeur comparable.

$$\dot{M}_x = \gamma M_y H_0 - \frac{(M_x - \chi_0 H_1 \cos \omega t)}{\tau} \quad (1a)$$

$$\dot{M}_y = \gamma M_z H_1 \cos \omega t - \gamma M_x H_0 - \frac{M_y}{\tau} \quad (1b)$$

$$\dot{M}_z = -\gamma M_y H_1 \cos \omega t - \frac{(M_z - H_0 \chi_0)}{\tau}. \quad (1c)$$

La solution est obtenue en posant:

$$\begin{aligned} M_x &= A_1 \cos \omega t + B_1 \sin \omega t \\ M_y &= A_2 \cos \omega t + B_2 \sin \omega t \end{aligned} \quad (2)$$

c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'hypothèse particulière sur la symétrie des coefficients A_1 , A_2 , B_1 et B_2 .

En admettant que \bar{M}_z est indépendant du temps et en calculant la valeur moyenne sur une période:

$$\bar{M}_z = H_0 \chi_0 - \frac{1}{2} \gamma H_1 \tau A_2$$

en substituant dans (1) et (2) et en posant:

$$\omega_0 \tau = x \quad \omega \tau = c \quad \alpha^2 = \gamma^2 H_1^2 \tau^2.$$

Le champ H_0 est variable et la fréquence H.F. est constante on obtient:

$$\begin{aligned} \frac{\chi''}{\chi_0} &= \frac{2 x c^2}{[1 + (x-c)^2][1 + (x+c)^2] + \alpha^2/2 (1 + x^2 + c^2)} \\ \frac{\chi'}{\chi_0} &= \frac{x c (c^2 - x^2 - 1 - \alpha^2/2)}{[1 + (x-c)^2][1 + (x+c)^2] + \alpha^2/2 (1 + x^2 + c^2)}. \end{aligned}$$

Ces équations diffèrent des résultats de GARSTENS d'un facteur 2 dans χ'/χ_0 et dans le terme de saturation H.F.

Dispositif expérimental.

Nous avons utilisé un générateur H.F. Férisol pilotant un amplificateur résonnant. La mesure de la tension aux bornes des bobines émettrices permet de déterminer l'intensité du champ H.F.

La bobine de réception fait partie d'un circuit résonnant placé dans la grille d'un amplificateur H.F. à haute sélectivité. Après détection

on obtient un signal à l'aide d'un lock-in du type détecteur de phase avec balayage B. F.⁶⁾.

Ce lock-in donne un signal proportionnel à la dérivée de la courbe. Les conditions expérimentales sont telles que nous n'avons pas à tenir compte des fréquences latérales⁷⁾.

La phase de la tension induite par le champ H.F. dans la bobine de réception détermine la forme du signal (absorption, dispersion ou mélange). Le réglage de la phase est obtenu en modifiant le couplage entre les bobines émettrices et la bobine réceptrice.

Il est nécessaire de compenser la majeure partie du champ magnétique terrestre. Le champ H_0 fourni par un système de bobine de Helmholtz est balayé de façon linéaire à l'aide d'un potentiomètre entraîné mécaniquement.

Résultats.

Comme nous l'avons déjà mentionné les mesures ont été effectuées sur la résonance paramagnétique électronique du sodium en solution dans l'ammoniac liquide. Les échantillons étaient constitués de tubes scellés de 32 mm de diamètre et ont posé de sérieux problèmes de fabrication*).

La raie présentant une demi-largeur d'environ 20 mOe dans les

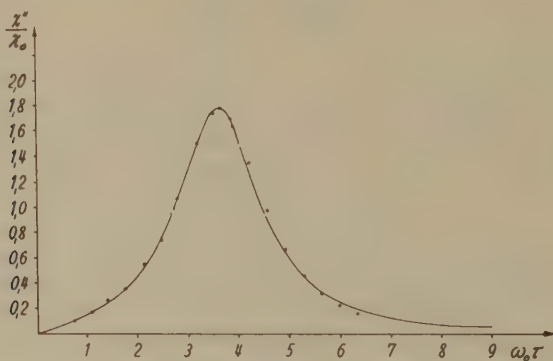


Fig. 1.

Absorption; fréquence 244,5 kc; $\omega\tau = 3,6$. Terme de saturation négligeable.

champs forts, les déformations caractéristiques de relaxation n'apparaissent que pour des champs inférieurs à 100 mOe. Les courbes ont été enregistrées aux fréquences de 244,5, 150, 100, 80 et 61 kc, montrant bien la variation de forme et ont été intégrées graphiquement.

*) Les auteurs remercient M. OPITZ, DU CERN qui a préparé ces échantillons.

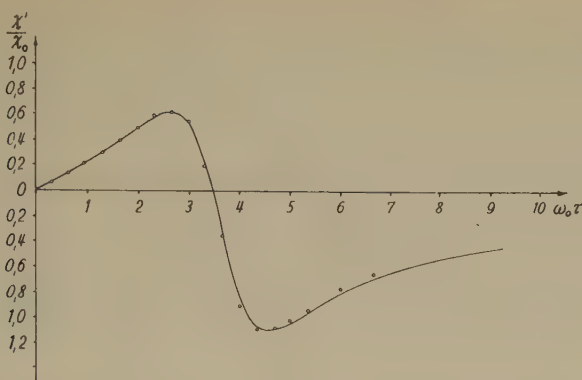


Fig. 2.

Dispersion; fréquence 244,5 kc; $\omega\tau = 3,6$. Terme de saturation négligeable.

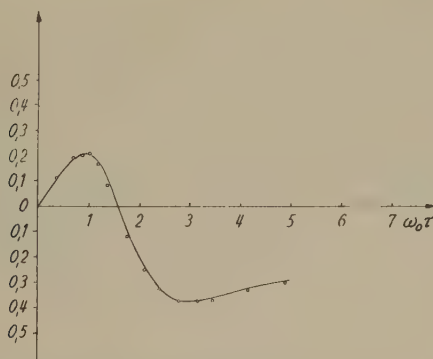


Fig. 3.

Mélange absorption-dispersion (composition 41% *A* + 59% *D*); fréquence 100 kc;
 $\omega\tau = 1,5$. Echelle des ordonnées quelconque; $\alpha^2/2 = 0,82$.

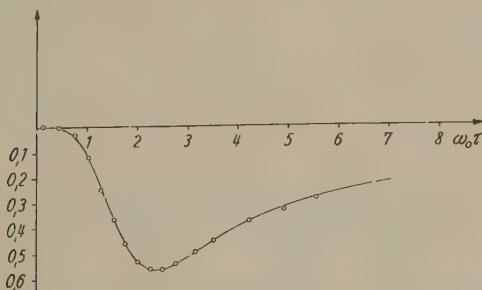


Fig. 4.

Mélange absorption-dispersion (composition 91% *D* + 9% *A*); fréquence 100 kc;
 $\omega\tau = 1,5$. Echelle des ordonnées quelconque; $\alpha^2/2 = 0,82$.

A 244,5 kc la courbe d'absorption étant peu déformée (fig. 1) il est possible de déterminer le temps de relaxation τ par ajustement des courbes expérimentale et théorique, la concentration de l'échantillon n'étant pas connue. La valeur obtenue est de $2,34 \cdot 10^{-6}$ s en très bon accord avec la littérature⁸).

Ce temps de relaxation conduit alors à un excellent recouvrement pour la courbe de dispersion (fig. 2).

Nous avons considéré cette valeur de τ comme constante pour l'interprétation aux fréquences plus basses.

Les fig. 3 et 4 montrent que l'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant à 100 kc, compte tenu du fait qu'un mélange

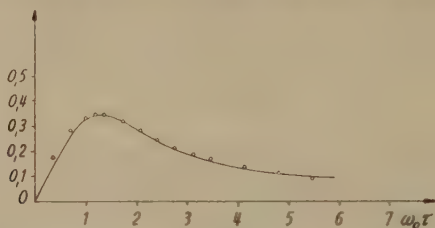


Fig. 5.

Mélange absorption-dispersion (composition 67% A - 33% D); fréquence 61 kc; $\omega\tau = 0,9$. Echelle des ordonnées quelconque; $\alpha^2/2 = 1,46$.

d'absorption et de dispersion est à admettre dans les courbes relevées. Cet accord n'est pas possible si l'on ne tient pas compte du terme de saturation déterminé par le champ H_1 .

La fig. 5 donne une courbe pour la fréquence de 61 kc et là encore le recouvrement est satisfaisant.

Nous pouvons donc admettre que les équations développées par GARSTENS conduisent à une bonne interprétation de la variation de χ' et χ'' en fonction de H_0 et H_1 dans des champs très faibles.

Nous tenons à remercier M. le Prof. R. C. EXTERMANN pour le vif intérêt qu'il a manifesté à l'égard de nos recherches ainsi que le Prof. G. BÉNÉ qui a dirigé ce travail.

Références.

- ¹) GARSTENS, Phys. Rev. **93**, 1238 (1954).
- ²) GARSTENS, SINGER et RYAN, Phys. Rev. **96**, 53 (1954).
- ³) GARSTENS et KAPLAN, Phys. Rev. **99**, 459 (1955).
- ⁴) BECKER, Phys. Rev. **99**, 1681 (1955).
- ⁵) BEELER et ROUX, Arch. des Sci., vol. **9**, fasc. spec. **87** (1956).
- ⁶) MANUS, BÉNÉ, EXTERMANN et MERCIER, Helv. Phys. Acta **28**, 617 (1955).
- ⁷) J. M. ROCARD, Arch. des Sci., vol. **9**, fasc. 3, 237 (1956).
- ⁸) HUTCHISON et PASTOR, Journ. of Chem. Phys. **21**, 1959 (1953).

Bericht über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft

in Brunnen, am 4./5. Mai 1957

Präsident: Prof. Dr. W. PAULI (Zürich),

Vizepräsident: Prof. Dr. J. ROSSEL (Neuchâtel),

Sekretäre: Dr. K. P. MEYER (Basel),

Dr. A. P. SPEISER (Oberrieden).

Geschäftlicher Teil.

Als ordentliche Mitglieder wurden aufgenommen: Die Herren J. M. JAUCH (Jowa city), J. DURAND (Renens), R. WAGNER (Basel), W. CZAJA (Basel), M. GRIBI (Küsnacht, ZH), G. REINHOLD (Basel), R. PATZELT (Wien), H. PAUL (Wien), CH. F. PERDRISAT (Zürich), H. J. LEISI (Zürich), T. Y. CHEN (Marly le Petit), J. MÜLLER (Zürich), H. E. KNOEPFEL (Zürich), T. FISCHER (Zürich), Y. TIÈCHE (Zürich), H. BALTENSPERGER (Zürich), H. KUNZ (Zürich).

Die S.P.G. zählt zur Zeit 502 Mitglieder.

Die Jahresrechnung und der Revisorenbericht werden vorgelegt und genehmigt.

Prof. M. FIERZ, Redaktor der Helvetica Physica Acta, erstattet Bericht über die Situation unserer Zeitschrift.

Prof. A. PERRIER, Präsident des Schweiz. National-Komitees für Physik erstattet ebenfalls seinen jährlichen Bericht.

Die Versammlung wählt den neuen Vorstand, der nun folgende Zusammensetzung aufweist:

Präsident: Prof. Dr. J. ROSSEL (Neuchâtel),

Vizepräsident: Prof. Dr. H. STAUB (Zürich),

Sekretäre: Prof. Dr. J. ACKERET (Zürich),

Dr. K. P. MEYER (Basel).

Zum Abschluss der Frühjahrstagung in Brunnen trafen sich am Sonntagmittag noch ungefähr 40 Personen zu einem Ausflug nach Seelisberg.

Die nächste Tagung wird im Rahmen der 137. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft am 22. September 1957 in Neuchâtel stattfinden.

Wissenschaftlicher Teil.

Einige Beiträge aus dem Gebiete der angewandten Physik erscheinen in der „Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik (ZAMP)“.

Über eine Beziehung zwischen Halbleiterstrukturen und Atomeigenschaften

von E. MOOSER (Laboratorium für Festkörperphysik, ETH., Zürich),
und W. B. PEARSON

(Division of Pure Physics, National Research Council, Ottawa, Canada).

Nachdem von verschiedenen Autoren Versuche unternommen wurden, die charakteristischen Daten eines Halbleiters wie z. B. Aktivierungsenergie und Ladungsträgerbeweglichkeiten mit den Eigenschaften seiner chemischen Komponenten in Beziehung zu bringen, sei hier kurz auf einen Zusammenhang zwischen den Kristallstrukturen der Halbleiter und der Stellung ihrer Komponenten im Periodischen System hingewiesen.

Dieser Zusammenhang lässt sich leicht aus der in jüngster Zeit eingehend diskutierten¹⁾ Natur der chemischen Bindung in Halbleitern erkennen. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die „Halbleiterbindung“ vorwiegend kovalent ist, und dass sich die Anionen stets entweder mit *s*- und *p*- oder nur mit *p*-Elektronen an der Bindung beteiligen. Wir dürfen daher erwarten, die den verschiedenen Formen von *sp*-Hybridbindungen und den *p*-Bindungen entsprechenden Koordinationspolyeder — Zwei- und Dreiecke im Falle von *sp*- und *sp*²-Bindungen, Tetra- und Oktaeder bei *sp*³- und *p*-Bindungen — als wichtige Bauelemente der Halbleiterstrukturen anzutreffen. Diese Erwartung wird in der Tat durch die Erfahrung bestätigt.

Um die Frage zu beantworten, in welcher Weise das Auftreten dieser Koordinationspolyeder mit der Stellung der Atome im Periodischen System zusammenhängt, erinnern wir uns an die von LAVES²⁾ angegebenen geometrischen Prinzipien, welchen die Strukturen ideal kugelförmiger Atome genügen. Demnach streben diese Strukturen nach möglichst guter Raumerfüllung, möglichst hoher Symmetrie und ihre Bauverbände nach möglichst hoher Dimension. Die ausgeprägten Richtungseigenschaften kovalenter Bindungen gestatten es aber nicht, die Atome in Halbleitern auch nur näherungsweise als kugelförmig anzunehmen. Daher sind die sich aus obigen Prinzipien ergebenden Strukturen nur Grenzfälle, denen die Halbleiterstrukturen zustreben, wenn der kovalente Charakter der Bindung abnimmt.

Nun bilden sich infolge der abnehmenden Richtungseigenschaften der atomaren Wellenfunktionen der Valenzelektronen³⁾ die kovalenten Bindungen immer weniger gut aus, wenn man innerhalb einer Gruppe des Periodischen Systems von den leichten zu den schweren Atomen übergeht. In Übereinstimmung mit den geometrischen Prinzipien ergibt sich daher mit zunehmendem Atomgewicht der Komponenten in der Regel folgende Sequenz der Koordinationspolyeder: Zweieck, Dreieck, Tetraeder, Oktaeder und schliesslich eine dichtester Kugelpackung entsprechende Koordination. Mit Graphit, Diamant, Silizium, Germanium, grauem und weissem Zinn und mit Blei stellt die Gruppe IVB ein anschauliches Beispiel dieser Regel dar. Es ist interessant, in diesem Zusammenhang festzustellen, dass mit dem Überwiegen der geometrischen Prinzipien als strukturbestimmende Faktoren die Halbleitereigenschaften verloren gehen, da die Bedingungen der „Halbleiterbindung“ nicht mehr erfüllt sind.

Der kovalente Charakter der Bindungen kann aber auch auf Kosten heteropolarer Kräfte verloren gehen. Das wird immer dann der Fall sein, wenn die Differenz der Elektronegativitäten von Anion und Kation gross ist, und man versteht in dieser Weise z. B. die dichtere Packung und höhere Symmetrie des Steinsalzgitters von CdO gegenüber dem Zinkblende- bzw. Wurtzitgitter von CdS.

Eine ausführliche Diskussion der Halbleiterstrukturen auf Grund des hier skizzierten Zusammenhangs erscheint demnächst an anderem Orte.

Literatur.

- 1) E. MOOSER und W. B. PEARSON, J. Electronics I, 629 (1956).
- 2) F. LAVES, Theory of Alloy Phases, American Soc. for Metals, Cleveland, Ohio, 1956.
- 3) U. DEHLINGER, Theoretische Metallkunde, Springer-Verlag, Berlin 1955.

Zur Frage des Einbaus von Mangan in α -Zinn

von T. FISCHER und K. A. MÜLLER

(Laboratorium für Festkörperphysik, ETH., Zürich).

Wenn man Mn in Konzentrationen von $10^{19} - 10^{21}/\text{cm}^3$ in β -Zinn legiert und dieses zu α -Zinn umwandeln lässt, so ergibt die unterhalb 250°K an solchen Proben gemessene Suszeptibilität einen Langevin-Paramagnetismus mit einer Magnetonenzahl von $p = 4,2$. Daraus ist es naheliegend zu folgern, dass das Mn^{IV} mittelst sp^3 -Tetrahybriden im grauen Zinn eingebaut ist¹⁾. Wir haben die gleichen Versuche unternommen, jedoch die Suszeptibilität sowohl

am grauen als auch am weissen Zinn gemessen. Der durch die Einlegierung des Mn erzeugte Paramagnetismus ist unabhängig von der Modifikation des Zinns und gehorcht sowohl bei hohen als auch bei tiefen Temperaturen je einem Curie-Weiss-Gesetz. Die effektiven Magnetonzahlen sind von der thermischen Behandlung der Proben oberhalb 300° K abhängig.

Es ist bekannt, dass sich das Mn nicht ins weisse Zinn einbauen lässt²⁾. Daraus schliessen wir, dass das Mn bei den hier angegebenen Konzentrationen nicht im α -Sn eingebaut ist, sondern in einer oder mehreren Mn-Sn-Verbindungen in den Proben, eventuell in der Form sehr kleiner Kristallite, vorhanden ist. Die in der α -Phase gemessene Leitfähigkeit und der Halleffekt zeigen, dass das Mn elektrisch nicht wirksam ist, was mit der hier angegebenen Schlussfolgerung nicht in Widerspruch steht³⁾.

Literatur.

¹⁾ G. BUSCH und E. MOOSER, *Helv. Phys. Acta* **26**, 652 (1953).

²⁾ R. HILSCH, Göttingen, pers. Mitteilung.

³⁾ G. BUSCH und K. A. MÜLLER, *Helv. Phys. Acta* **28**, 310 (1955). In dieser Arbeit wurden die Hall-Koeffizienten der Proben Mn 1 und Mn 2 als positiv angegeben. Die Nachprüfung ergab, dass sie negativ sind. Das Mn ist somit im grauen Zinn nicht als sehr schwacher Akzeptor, sondern überhaupt nicht wirksam.

Paramagnetische Resonanz von Fe³⁺-Ionen in SrTiO₃-Einkristallen

von K. A. MÜLLER (Laboratorium für Festkörperphysik, ETH., Zürich).

Eine ausführliche Arbeit erscheint demnächst in den *Helv. Phys. Acta*.

Eine Notiz befindet sich im *Arch. Sciences 6^e Colloque Ampère St-Malo 1957*.

Magnetische Suszeptibilität vom flüssigen Selen und Tellur

von G. BUSCH und O. VOGT

(Laboratorium für Festkörperphysik, ETH., Zürich).

Die isomorphen Elemente Se und Te besitzen Kettenstruktur. Jedes Se- bzw. Te-Atom hat zwei nächste Nachbarn in der Kette und vier übernächste Nachbarn in den benachbarten Ketten. Während die Bindungen in der Kette vorwiegend kovalenter Natur sind, lassen sich die Bindungen zwischen den Ketten nicht allein auf die VAN DER WAALSchen zurückführen. Nach VON HIPPEL*) werden

*) Die aussergewöhnlich umfangreiche Literatur wird in einer späteren ausführlichen Publikation angegeben.

sie zum Teil der PAULINGSchen Resonanzbindung zugeschrieben, welche oft metallischen Charakter aufweist.

Röntgenographische Untersuchungen am flüssigen Se bzw. Te zeigen, dass die Bindungen in der Kette beim Schmelzvorgang bestehen bleiben, während sich dabei die Bindungen zwischen den Ketten nach LARK-HOROWITZ stark ändern. Nach ausführlichen Untersuchungen von BORELIUS *et al.*, HENKELS und MACZUK, LIZELL u. a. ist das flüssige Se ein Halbleiter mit einer Eigen-Aktivierungsenergie von 2,3 eV. Mit steigender Temperatur nimmt die Länge der Se-Ketten ab. Die unabgesättigten Valenzen der Endatome der Ketten können eine wesentliche Rolle bei der inneren Reibung und elektrischen Leitung spielen. Das flüssige Te verhält sich gegenüber Se sehr verschieden. Nach BLUM und REGEL, EPSTEIN und FRITZSCHE, JOHNSON u. a. zeigen sowohl die elektrische Leitfähigkeit und Thermospannung wie auch der Hall-Koeffizient am Schmelzpunkt einen unstetigen Sprung, welcher darauf hindeutet, dass Te im flüssigen Zustand „metallischer“ ist als im festen. Dieser Übergang Halbleiter-Metall ist jedoch nicht vollständig und setzt sich im flüssigen Zustand fort.

Ältere Suszeptibilitätsmessungen*) am flüssigen Se stammen von CURIE und HONDA, am flüssigen Te von HONDA, ENDO und RAO und GOVINDARAJAN. BHATNAGAR, LESSHEIM und KHANNA fanden qualitativ eine Verminderung der diamagnetischen Suszeptibilität von flüssigem Se bei hohen Temperaturen, welche sie der Entwicklung von Se_2 -Dampf zuschrieben. Unsere Messung zeigt ebenfalls eine Abnahme des Diamagnetismus vom flüssigen Se und Te mit zunehmender Temperatur. Jedoch lässt unsere Versuchsanordnung den eindeutigen Schluss zu, dass im vorliegenden Fall diese Abnahme von der *flüssigen* Phase des Se bzw. Te herrührt.

Unsere Messung erfolgt mit der GOUY-Methode, welche im Prinzip nur die Bestimmung der Volumensuszeptibilität κ erlaubt. Die Massensuszeptibilität χ ergibt sich aus der Beziehung $\chi = \kappa/\rho$. Die Dichte ρ vom flüssigen Se ist nur bis ca. 400° C genau bekannt.

Spektroskopisch reines, polykristallines Se bzw. Te wurde im Vorvakuum in Messröhrchen aus Quarzglas gegossen und abgeschmolzen. Das Röhrchen steht symmetrisch zur Magnetachse. Falls sich paramagnetischer Dampf entwickelt, so nimmt er den leeren Platz vorwiegend in der oberen Hälfte des Röhrchens ein,

*) Sämtliche Zitate über magnetische Messungen befinden sich in: GMELINS Handbuch der anorg. Chemie Nr. 10, Se(A), S. 231 (1954); Nr. 11, Te, S. 204 (1940).

wodurch ein scheinbar diamagnetischer Ausschlag verursacht wird. Die Länge der Probe wurde so gewählt, dass sich ihr oberes Ende im homogenen Magnetfeld befindet und folglich keine Kraftwirkung im Magnetfeld erfährt. Dadurch spielt die Änderung der Probenlänge mit der Temperatur keine Rolle. Die Se-Proben wurden vor der Messung zur Umwandlung in die hexagonale Modifikation ca. 12 bis 36 Stunden bei 150° C gehalten.

Der Temperaturbereich der Messungen erstreckt sich von 80° K bis 1000° K für Se bzw. bis 1290° K für Te. Bei Zimmertemperatur beträgt die Massenssuszeptibilität χ für hexagonales Se: $-2,80 \cdot 10^{-7}$; für glasiges Se: $-3,26 \cdot 10^{-7}$; für Te $-2,90 \cdot 10^{-7}$. Trotz der relativ grossen Unsicherheit von $\pm 4\%$ sind die absoluten Werte vom hexagonalen Se und Te auffallend klein gegenüber den Literaturwerten, wo χ für hexagonales Se und Te zu ca. $-3,1 \cdot 10^{-7}$ angegeben wird. Im festen Zustand ist die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität für Se und Te in Übereinstimmung mit früheren Messungen gering.

Am Schmelzpunkt ändert sich Volumenssuszeptibilität sowohl für hexagonales Se wie auch für Te sprunghaft, jedoch in entgegengesetzter Richtung:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{hex. Se fest}}^{T_s} &= -12,53 \cdot 10^{-7}, & \chi_{\text{Se flüssig}}^{T_s} &= -13,47 \cdot 10^{-7} \text{ bzw.} \\ \chi_{\text{Te fest}}^{T_s} &= -15,20 \cdot 10^{-7} & \chi_{\text{Te flüssig}}^{T_s} &= -7,67 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

Im flüssigen Zustand nehmen die diamagnetischen Volumenssuszeptibilitäten κ von Se und Te mit steigender Temperatur ab, aber mit verschiedenen Vorzeichen der Krümmung der κ - T -Kurve. Im Falle vom flüssigen Se lässt sich die κ - T -Kurve durch die Beziehung $\kappa = \kappa_0 + c e^{-U/kT}$ approximieren, wobei $\kappa_0 = -13,56 \cdot 10^{-7}$, $c = 2,88 \cdot 10^{-5}$, $U = 0,4$ eV sind. Bei 1000° K erreicht κ einen Wert von $-10,78 \cdot 10^{-7}$. Die κ - T -Kurve für Te biegt konvex nach oben. Oberhalb 980° K wird flüssiges Te paramagnetisch, κ erreicht bei 1286° K einen Wert von $+2,6 \cdot 10^{-7}$. Beim Erstarren sind beide κ - T -Kurven bis zu einer Unterkühlung um 70 bis 80° reproduzierbar, falls die Abkühlung sehr langsam vor sich geht. Durch rasche Abkühlung wird Se glasig. Dabei wird kein unstetiger Sprung beobachtet.

Im Einklang mit dem Sprung der elektrischen Leitfähigkeit, der Thermospannung und des Hall-Koeffizienten für Te am Schmelzpunkt deutet der Sprung der Suszeptibilität ebenfalls auf eine Zunahme des metallischen Bindungscharakters beim Schmelzen hin. Ebenso lässt sich der weitere κ - T -Verlauf vom flüssigen Te auf den

allmählichen Übergang Halbleiter-Metall mit zunehmender Temperatur erklären.

Die Temperaturabhängigkeit der Volumenssuszeptibilität κ von Se ist bedeutend kleiner als diejenige von Te. Der Sprung von κ am Schmelzpunkt erfolgt in entgegengesetzter Richtung als bei Te, was sich auf eine Abnahme des metallischen Bindungscharakters zwischen den Se-Ketten beim Schmelzen deuten lässt. Dass das glasige Se bei rascher Abkühlung keinen Rücksprung von κ aufweist, spiegelt sich in der Tatsache wieder, dass das glasige Se eine bedeutend kleinere elektrische Leitfähigkeit besitzt als die hexagonale Modifikation. Im flüssigen Zustand kann die Abnahme von κ mit steigender Temperatur zwar zum Teil auf die starke Temperaturabhängigkeit der Dichte zurückgeführt werden. Ein grober pyknometrischer Versuch zeigt jedoch, dass die Dichte vom flüssigen Se bis zu ca. 900° K linear mit der Temperatur abnimmt, während die κ - T -Kurve exponentiell verläuft. Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass die unabgesättigten Valenzen der Endatome der Se-Ketten sich magnetisch bemerkbar machen, deren Anzahl mit steigender Temperatur infolge der kürzer werdenden Kettenlänge zunimmt. Diese unabgesättigten Valenzen können entweder direkt einen Spinparamagnetismus verursachen oder indirekt durch Temperaturabhängigkeit des Polymerisationsgrades den κ - T -Verlauf beeinflussen. Diese Auffassung wird weiter gestützt durch Zähigkeit- und paramagnetische Resonanz-Untersuchungen an flüssigem Schwefel und ferner durch die Suszeptibilitätsmessungen an Se- und Te-Pulver, wo eine ständige Abnahme des Diamagnetismus mit abnehmender Korngrösse beobachtet wurde. Eine grobe Abschätzung der Suszeptibilität von solchen unabgesättigten Valenzen im Sinne der LANGEVINSchen Theorie gibt durchaus vernünftige Werte.

Die vorliegende Messung schliesst nicht aus, dass der Selen- bzw. Tellurdampf paramagnetisch sein kann, jedoch ist dessen Einfluss auf unsere Resultate unerheblich.

Versuche zur elektrolytischen Abscheidung intermetallischer Verbindungen

von G. BUSCH, R. KERN und E. STEIGMEIER
(Laboratorium für Festkörperphysik, ETH., Zürich).

Eine ausführliche Publikation erscheint später.

Hall-Effekt von Wismut in Abhängigkeit von der magnetischen Induktion

von R. JAGGI (Laboratorium für Festkörperphysik, ETH., Zürich).

Die mit dem Eigen-Hall-Effekt in 99,97%igem polykristallinem Wismut bestimmten Hall-Koeffizienten betragen $R_{77^\circ\text{K}} = -108,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{As}$ und $R_{290^\circ\text{K}} = -16,9 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{As}^1$). Zur Kontrolle wurde nach derselben Methode ein weiterer Wert $R_{195^\circ\text{K}} = -35,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{As}$ bestimmt; die Temperaturabhängigkeit ist die für Wismut übliche. Die angegebenen Werte sind dem Betrag nach höher als die mit der konventionellen Methode in einem Magnetfeld der magnetischen Induktion B von der Grössenordnung 1 Vs/m^2 ($= 10^4$ Gauss) bestimmten. Dies rührt davon her, dass die Hall-Koeffizienten von Wismut in dem untersuchten Temperaturgebiet mit abnehmender magnetischer Induktion beträchtlich anwachsen. Wir arbeiteten mit Induktionen von nur ca. $5 \cdot 10^{-4} \text{ Vs/m}^2$ bis $55 \cdot 10^{-4} \text{ Vs/m}^2$ Effektivwert und erhielten dementsprechend grössere Hall-Koeffizienten.

Die Untersuchung des Eigen-Hall-Effekts einerseits und eine Bearbeitung der galvanomagnetischen und thermomagnetischen Transversaleffekte in Metallen und Legierungen²⁾ einschliesslich der Ferromagneten³⁾ für die Neuauflage der Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN andererseits gaben zuden folgenden Betrachtungen Anlass.

Die Hall-Koeffizienten der meisten Substanzen sind von der magnetischen Induktion abhängig, vor allem bei tiefen Temperaturen. Auffallend äussert sich diese Abhängigkeit beim oszillierenden Hall-Effekt⁴⁾, der in den Substanzen auftritt, welche die von DE HAAS und VAN ALPHEN entdeckten Oszillationen der magnetischen Suszeptibilität mit dem Magnetfeld zeigen.

Unter den Metallen weist Wismut eine besonders starke Abhängigkeit von der magnetischen Induktion auf. In Einkristallen steigt im Gebiet der Helium- und Wasserstoff-Temperaturen der Betrag der Hall-Koeffizienten mit der magnetischen Induktion an; diesem Anstieg sind die de-Haas-van-Alphen-Oszillationen überlagert⁴⁾. Oberhalb 70°K nimmt in polykristallinem Material der Betrag des Hall-Koeffizienten mit wachsender magnetischer Induktion ab. Die Kurve $R = R(B)$ ist konvex gegen die B -Achse gekrümmt. Ein ähnliches Verhalten zeigt der Hall-Koeffizient R_\perp (Magnetfeld senkrecht zur trigonalen Achse) von Einkristallen.

Mit Ausnahme der Untersuchungen von HEAPS⁵⁾ und KLAIBER⁶⁾, die ein ausserordentlich starkes Anwachsen des Hall-Koeffizienten⁷⁾ unterhalb $1 \cdot 10^{-4} \text{ Vs/m}^2$ als nicht reproduzierbar nachwiesen, wurden die Hall-Messungen nach der konventionellen Methode oberhalb

ca. $2 \cdot 10^{-2}$ Vs/m² durchgeführt. Das Verhalten bei kleinen Induktionen und die sich für $B = 0$ ergebenden Hall-Koeffizienten $R_{B=0}$ sind jedoch von besonderem Interesse. Für deren Bestimmung aus konventionellen Hall-Messungen besteht folgende Möglichkeit: Wird $RB_z = E_y/J_x = \varrho_H$, die „résistivité de Hall“ nach PERRIER, als Funktion von B aufgetragen, so liefert die Neigung der Tangente im Ursprung den Wert $R_{B=0}$. Bei kleinen magnetischen Induktionen nimmt ϱ_H nichtlinear zu und geht dann allmählich in eine Gerade über, was bereits BECQUEREL⁸⁾ sowie KAMERLINGH ONNES und BECKMANN⁹⁾ erkannt haben. Die Gerade geht nicht durch den Nullpunkt des ϱ_H - B -Koordinatensystems und hat eine von $R_{B=0}$ verschiedene Neigung.

Bei diesem Sachverhalt wird man an den Hall-Effekt in Ferromagneten erinnert, wo ϱ_H als Funktion von B im wesentlichen durch zwei Geraden dargestellt wird. Demzufolge definiert man im Anschluss an PUGH¹⁰⁾ zwei von B unabhängige Hall-Koeffizienten R_0 und R_1 und setzt

$$\varrho_H = \frac{E_y}{J_x} = R_0 \cdot \mu_0 H + R_1 M.$$

Die Gültigkeit dieser Beziehung ist nicht auf den ferromagnetischen Zustand beschränkt. Setzt man für die Magnetisierung $M = \mu_0 \chi H$, so kann die Temperaturabhängigkeit des Hall-Effekts auf die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ zurückgeführt werden. Dies hat KIKOIN¹¹⁾ für paramagnetische Substanzen gezeigt. Entsprechendes scheint für das diamagnetische Wismut zu gelten, wo eine gewisse Parallele zwischen dem Temperaturverlauf der Suszeptibilitäten und der Hall-Koeffizienten besteht. Ebenso könnte für den oszillierenden Hall-Effekt in zwangloser Weise das Oszillieren der Suszeptibilität verantwortlich gemacht werden.

VON DE HAAS wurde darauf hingewiesen, dass der Hall-Effekt³⁾ und die magnetische Widerstandsänderung¹²⁾ mit der Magnetisierung und damit mit der magnetischen Suszeptibilität verknüpft sind. Dies scheint grundsätzlich der Fall zu sein und ist wohl weiterer experimenteller und theoretischer Nachprüfungen wert.

Literaturverzeichnis.

- 1) G. BUSCH und R. JAGGI, ZAMP **4**, 425 (1953).
- 2) R. JAGGI in Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, 2. Band, 6. Teil, zur Zeit im Druck (Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg).
- 3) R. JAGGI und F. HULLIGER, *ibid*.
- 4) A. N. GERRITSEN und W. J. DE HAAS, Physica **7**, 802 (1940).

- ⁵⁾ C. W. HEAPS, Phys. Rev. **29**, 332 (1927).
⁶⁾ F. KLAIBER, Z. Physik **43**, 66 (1927).
⁷⁾ P. H. CRAIG, Phys. Rev. **27**, 772 (1926).
⁸⁾ J. BECQUEREL, Compt. Rend. **154**, 1795 (1912).
⁹⁾ H. KAMERLINGH ONNES und B. BECKMANN, Proc. Amsterdam **15**, 319 (1912) (Comm. Leiden Nr. 129c).
¹⁰⁾ E. M. PUGH, Phys. Rev. **36**, 1503 (1930).
¹¹⁾ I. K. KIKOIN, J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.) **10**, 1242 (1940).
¹²⁾ W. J. DE HAAS, Proc. Amsterdam **16**, 1110 (1914).

Kritische Magnetfelder von supraleitendem Vanadium

von G. BUSCH und J. MÜLLER

(Laboratorium für Festkörperphysik, ETH., Zürich).

Vanadium kommt als typischem Vertreter der sogenannten harten Supraleiter aus verschiedenen Gründen besondere Bedeutung zu¹⁾. Die Streuungen der bisherigen magnetischen Messungen²⁾³⁾ über die Phasenumwandlung sind auf die Schwierigkeit zurückzuführen, in bezug auf chemische Reinheit und Spannungszustand einwandfreie Präparate darzustellen. Im Laufe unserer Untersuchungen an Legierungen harter Supraleiter haben wir 5 reine Vanadium-Proben durch thermische Dissoziation des Jodids hergestellt. Die Anlage, die speziell im Hinblick auf die Reindarstellung von Legierungen entwickelt wurde, soll in einer späteren Arbeit beschrieben werden.

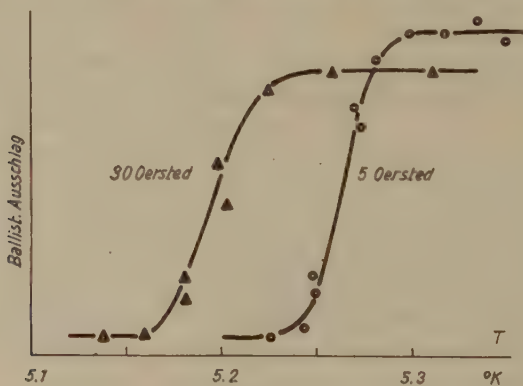


Fig. 1.

Die Proben waren an einer Wolfram-Seele von 0,05 mm Dicke bis zu einem Durchmesser von 1 bis 2 mm angewachsen. Schliffbilder zeigen eine kompakte Struktur mit Korngrößen der Kristallite von einigen $\frac{1}{10}$ mm. Für die magnetischen Messungen wurden die ca. 60 mm langen zylindrischen Proben oberflächlich poliert. Der ge-

gemessene Restwiderstand $R(6^\circ \text{ K})/R(293^\circ \text{ K})$ von 0,03, die mittlere, nach Elektropolieren und Ätzen bestimmte Vickers-Mikrohärte von $70 \text{ kg}^*/\text{mm}^2$ und die Sprungbreite im Feld 0 von $0,05^\circ$ (Fig. 1) deuten auf eine für Vanadium beachtliche Reinheit hin.

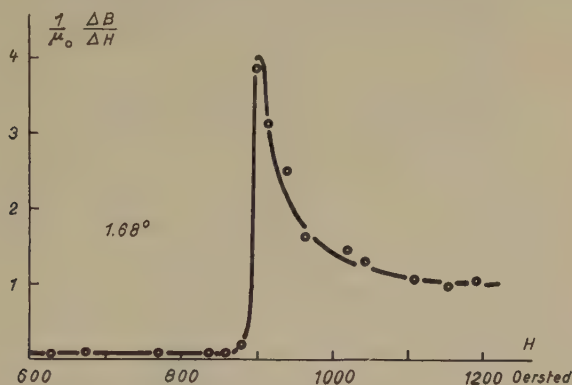


Fig. 2.

Die Messung der Permeabilität in Funktion der Temperatur und des longitudinalen Magnetfeldes erfolgte durch Einschalten eines kleinen Zusatzfeldes von 5 bis 10 Oersted und Beobachtung des

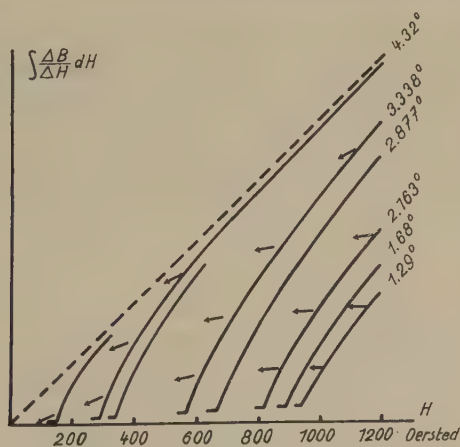


Fig. 3.

ballistischen Ausschlages über einen empfindlichen photoelektrischen Verstärker. Die Temperatur war unterhalb $4,17^\circ \text{ K}$ auf $0,001^\circ$ und oberhalb $4,17^\circ \text{ K}$ auf $0,01^\circ$ stabilisiert. An den verschiedenen Proben wurden im Feld 0 Sprungpunkte zwischen $5,28$ und $5,30^\circ \text{ K}$ gemessen.

Fig. 2 zeigt eine typische Messkurve des eindringenden Feldes bei konstanter Temperatur. Durch Integration wurden daraus die $B(H)$ -Kurven von Fig. 3 ermittelt, wobei die Pfeile die Richtung

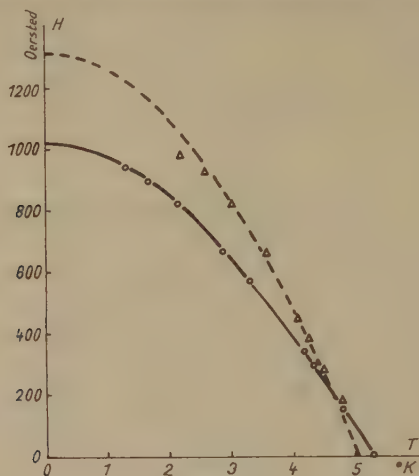


Fig. 4.

- unsere Messungen
 - - - - CORAK, GOODMAN, SATTERTHWAITE und WEXLER (kalorimetrisch)
 Δ WEXLER und CORAK (magnetisch).

der Induktion bei fallendem Magnetfeld andeuten. Daraus ist ersichtlich, dass der eingefrorene Fluss mit sinkender Temperatur

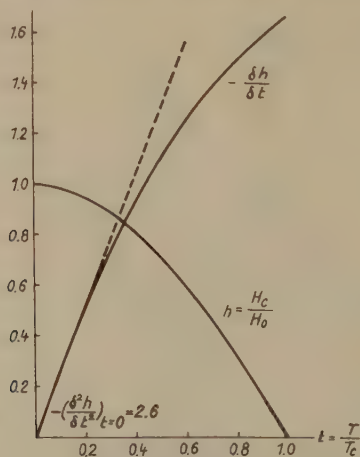


Fig. 5.

zunimmt. Fig. 4 zeigt die scharfen Eindringfelder in Funktion der Temperatur.

Auffallend ist der niedrige Wert des kritischen Feldes am absoluten Nullpunkt von 1020 Oersted sowie die starke Abweichung von der parabolischen Form, indem $1 - (T/T_c)^2 - H_c/H_0$ im Maximum 0,05 erreicht. Unter Berücksichtigung der nicht-quadratischen Abhängigkeit der kritischen Felder von der Temperatur (Fig. 5) führen unsere Werte zu einer spezifischen Elektronenwärme

$$\gamma = -V_m \frac{\mu_0 H_0^2}{T_c^2} \left[\frac{\partial^2 \left(\frac{H_c}{H_0} \right)}{\partial \left(\frac{T}{T_c} \right)^2} \right]_{T=0} = (6,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ Joule mol}^{-1} \text{ grad}^{-2},$$

$$\left(V_m = \text{Molvolumen} = 8,34 \text{ cm}^3, \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{V sec}}{\text{Am}} \right)$$

die von den kalorimetrisch ermittelten Werten $8,96 \cdot 10^{-3}$ Joule $\text{mol}^{-1} \text{grad}^{-2}$ ⁴⁾ bzw. $9,26 \cdot 10^{-3}$ Joule $\text{mol}^{-1} \text{grad}^{-2}$ ⁵⁾ beträchtlich abweicht. Das Maximum der Elektronenwärme von Vanadium, aufgetragen als Funktion der Valenzelektronen der Übergangsmetalle ⁶⁾ würde demzufolge weniger ausgeprägt erscheinen. Die Frage nach dem Grund der Diskrepanz mit den kalorimetrischen Messungen muss jedoch offen gelassen werden, wobei es eventuell möglich ist, dass die magnetischen Eindringfelder nicht mit denjenigen des thermodynamischen Phasengleichgewichts identifiziert werden dürfen.

Literatur.

- ¹⁾ J. MÜLLER, *Helv. Phys. Acta*, demnächst.
- ²⁾ R. T. WEBBER, J. M. REYNOLDS und T. R. McGUIRE, *Phys. Rev.* **76**, 293 (1949).
- ³⁾ A. WEXLER und W. S. CORAK, *Phys. Rev.* **85**, 85 (1952).
- ⁴⁾ R. D. WORLEY, M. W. ZEMANSKY und H. A. BOORSE, *Phys. Rev.* **99**, 447 (1955).
- ⁵⁾ W. S. CORAK, B. B. GOODMAN, C. B. SATTERTHWAITE und A. WEXLER, *Phys. Rev.* **102**, 656 (1956).
- ⁶⁾ N. M. WOLCOTT, *Comm. Conférence de physique des basses températures*, Paris, 286 (1955).

A propos de l'effet Hall de l'alliage Fe_3Al

par J.-P. JAN (Neuchâtel, Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères).

Ces dernières années, de nombreux travaux ont été publiés au sujet du coefficient de Hall extraordinaire R_1 des ferromagnétiques. Expérimentalement, la variation de R_1 en fonction de la température semble liée à celle de la résistivité ϱ par la relation

$$R_1 - R_0 = A \varrho^n, \quad (1)$$

où A et n sont indépendants de la température, l'exposant n étant

voisin de 2. R_0 est le coefficient de Hall ordinaire, qui peut souvent être négligé par rapport à R_1 . La relation (1) possède une base théorique, d'ailleurs en discussion¹⁾. Elle a été vérifiée dans des cas où ρ varie non seulement sous l'influence de la température, mais aussi sous l'effet de traitements mécaniques ou thermiques, ou d'adjonctions d'impuretés.

Le but de cette note est de signaler un cas de transformation ordre-désordre, dans lequel la relation (1) se vérifie. Elle se base

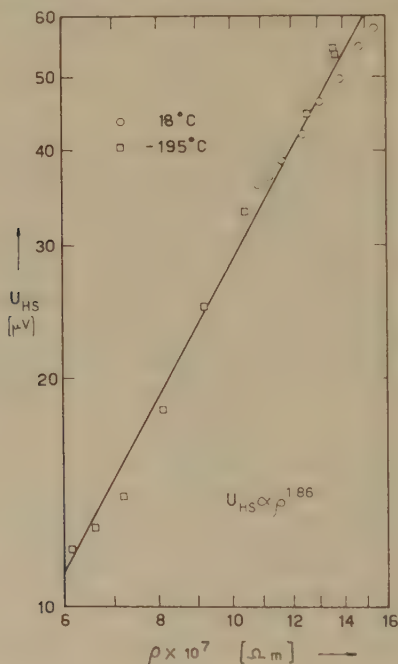


Fig. 1.

Variation de la f. é. m. de Hall à saturation dans l'alliage Fe_3Al en fonction de la résistivité ρ , pour diverses valeurs du degré d'ordre; d'après les mesures d'AKULOV et CHEREMUSHKINA²⁾.

sur des résultats expérimentaux obtenus par AKULOV et CHEREMUSHKINA²⁾ sur l'alliage Fe_3Al . On sait que cet alliage subit une transformation ordre-désordre au voisinage de 550°C , son point de Curie étant de 597°C . Par trempe, il est possible d'obtenir, à la température du laboratoire, divers degrés d'ordre de l'alliage, auxquels correspondent diverses valeurs de la résistivité ρ . Fait remarquable, l'aimantation spontanée ne dépend pratiquement pas du degré d'ordre; au zéro absolu, l'alliage ordonné présente une aimantation spontanée supérieure de 1% seulement à celle de l'al-

liage désordonné³⁾. L'alliage permet donc d'étudier, à température, aimantation spontanée et composition constantes, l'influence de la résistivité sur le coefficient de Hall.

AKULOV et CHEREMUSHKINA²⁾ ont mesuré la f. é. m. de Hall à saturation U_{Hs} et la résistivité ϱ à 18° C et — 195° C, pour divers degrés d'ordre de l'alliage. Ils mentionnent entre ces deux grandeurs une relation linéaire, qu'ils appuient de considérations théoriques. La Fig. 1 montre que leurs résultats satisfont également la relation (1); U_{Hs} y est représenté en fonction de ϱ sur des échelles logarithmiques. Il est remarquable que les points correspondant aux divers degrés d'ordre et aux deux températures étudiées s'alignent sur la même droite. Comme l'aimantation spontanée varie peu entre 18° C et — 195° C, U_{Hs} est pratiquement proportionnel à R_1 , et le graphique donne

$$U_{Hs} \propto R_1 \propto \varrho^{1,86}. \quad (2)$$

Il serait intéressant de poursuivre des expériences de ce genre sur d'autres alliages ferromagnétiques présentant une transformation ordre-désordre.

Bibliographie.

- 1) R. KARPLUS et J. M. LUTTINGER, Phys. Rev. **95**, 1154 (1954); J. SMIT, Physica **21**, 877 (1955).
- 2) N. S. AKULOV et A. V. CHEREMUSHKINA, Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R. **102**, 45 (1955). Je tiens à remercier Mlle T. KOUSMINE, qui a bien voulu traduire cet article.
- 3) W. SUCKSMITH, Proc. Roy. Soc. (London) **A 171**, 525 (1939).

Photoleitfähigkeit von Zinkoxyd bei Ohmschen und sperrenden Kontakten

von H. J. GERRITSEN, W. RUPPEL und A. ROSE (Laboratories RCA Ltd., Zürich).

Die vorliegende Untersuchung wurde an pulverförmigem Zinkoxyd mit einer Korngrösse von ungefähr 10^{-5} cm vorgenommen. Thermisch adsorbierter Sauerstoff nimmt aus dem Inneren des Korns Elektronen auf. Auf diese Weise werden die Teilchen zum Isolator, weil sich eine Verarmungsrandschicht, die sich vermutlich über das ganze Korn erstreckt, bildet. Es ist andererseits bekannt, dass makroskopische ZnO-Einkristalle eine hohe Leitfähigkeit haben (n-Typ)^{1) 2)}.

Die Messungen wurden ausgeführt an einer 20 μ dicken Schicht von ZnO-Pulver in einem Kunstharz-Bindemittel. Das Bindemittel war wichtig, um durch Feuchtigkeit bedingte Kriechströme zu ver-

meiden. Im übrigen gab es keinen Beitrag zur Isolation, wie verschiedene Versuche zeigten. Die Dunkel- und Photoströme durch diese Schicht hingen stark von der Art der Elektroden ab und wurden für sperrende und Ohmsche Kontakte untersucht.

a) *Sperrender Kontakt*. Ein sperrender Kontakt mit der Schicht kann z. B. dadurch gemacht werden, dass negative Sauerstoffionen von einer Koronaentladung der Luft auf die Oberfläche aufgebracht werden. In dieser Weise konnte die Oberfläche der Schicht auf ungefähr -500 Volt in bezug auf eine geerdete Elektrode auf der Rückseite der Schicht aufgeladen werden. Die Sperrwirkung rührt daher, dass das überschüssige Elektron des negativen Sauerstoffions energetisch zu tief liegt, als dass es in das Leitungsband des Zinkoxyds gelangen könnte. Eine starke Elektronen-Verarmungsschicht überlagert sich so den schon im thermischen Gleichgewicht vorhandenen lokalen Verarmungsrandschichten. Fast alle restlichen freien Elektronen fließen hierbei ab. Der Widerstand der Schicht wurde gemessen, indem das Absinken des Potentials an der Oberfläche beobachtet wurde. Es wurde eine Relaxationszeit in der Größenordnung von einem Tag gemessen, die einem spezifischen Widerstand von $10^{17} \Omega \text{ cm}$ entspricht.

Belichtet man eine aufgeladene Schicht, so beobachtet man ein rasches Absinken des Potentials an der Oberfläche. Aus dem Potentialabfall pro Zeiteinheit wurden die Photoströme berechnet. Es wurde dabei eine *Quantenausbeute nahe eins* erhalten, d. h. für jedes Lichtquant, das in der negativ geladenen Oberfläche der Schicht absorbiert wird, fließt ein Elektron zur Erde ab. Es wurde stark absorbierte ultraviolette Strahlung, entsprechend dem Bandabstand von $3,2 \text{ eV}$ für Zinkoxyd, verwendet.

Ein zweites bemerkenswertes Ergebnis war, dass für die Photoströme durch die Schicht oberhalb einer bestimmten Spannung *Sättigung* eintritt. (Fig. 1.) Die Quantenausbeute nahe eins tritt im Sättigungsgebiet auf. Dieses Verhalten ist bezeichnend für den primären Photoeffekt, der normalerweise nur in guten Einkristallen oder extrem dünnen polykristallinen Schichten gefunden wird^{3) 4) 5)}.

b) *Ohmscher Kontakt*. Die bekannteren sekundären Photoeffekte wurden auch in diesen Schichten beobachtet, indem nämlich metallische Kontakte auf die Oberfläche aufgebracht wurden. Wenn an die Metallelektroden eine Spannung gelegt wurde, wurde nur ein vernachlässigbar kleiner Teil der Spannung an den Kontakten verbraucht, um Elektronen aus dem Metall in das Leitungsband des Zinkoxyds zu treiben. Ohmsches Verhalten wurde beobachtet bis zu Feldstärken von 10^4 Volt/cm bei einem spezifischen Widerstand von $10^{13} \Omega \text{ cm}$.

Der gleiche spezifische Widerstand wurde erhalten mittels einer Kondensator-Relaxations-Methode mit der ZnO-Schicht als Dielektrikum. Es ist nach diesen Messungen wahrscheinlich, dass $10^{13} \Omega \text{ cm}$ der spezifische Widerstand der ZnO-Partikel im thermischen Gleichgewicht ist.

Wenn die Schicht zwischen den Metallelektroden belichtet wurde, wurde ein Photostrom beobachtet, der keine Sättigung mit der angelegten Spannung zeigte, sondern proportional zur Spannung und

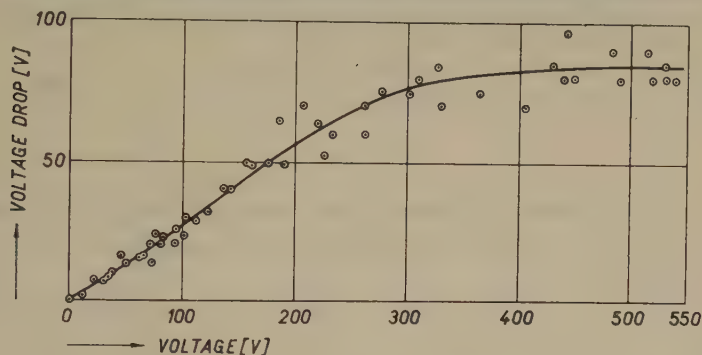


Fig. 1.

Abhängigkeit des Spannungsabfalls von der Anfangsspannung nach Belichtung mit $7 \cdot 10^{11}$ Lichtquanten/cm² der Wellenlänge 3680 Å.

umgekehrt proportional zum Quadrat des Elektrodenabstands anstieg. Bei kleinem Elektrodenabstand wurde eine Quantenausbeute $\gg 1$ gemessen. Bei diesem Versuch wurde eine Elektronen-Lebensdauer von 10^{-4} sec erhalten. Dieses Verhalten ist bezeichnend für den sekundären Photoeffekt.

c) *Abklingzeiten der Photoströme.* Messungen der Abklingzeiten der sekundären und primären Photoströme ergaben für diese ein Verhältnis von 10^4 bei gleicher Konzentration der freien Ladungsträger, wobei die Abklingzeit der sekundären Photoströme mehrere Stunden betrug. Das gleiche Verhältnis wurde gefunden für die Lebensdauern der freien Ladungsträger. Die Lebensdauer im Falle des primären Photostromes ist die Laufzeit durch die 20μ dicke Schicht, die bei 500 Volt 10^{-8} sec beträgt.

Mittels der Beziehung⁶⁾

$$\tau_0 = \frac{n_t}{n_f} \tau_l$$

τ_0 = An- und Abklingzeit der Photoströme.

τ_l = Lebensdauer der freien Ladungsträger.

n_t = Konzentration der in Haftstellen gebundenen Ladungsträger in einem kT -breiten Energiebereich nahe dem Fermi-niveau.

n_f = Konzentration der freien Ladungsträger.

wird der grosse Unterschied zwischen Abklingzeiten und Lebensdauern, während ihre Verhältnisse gleich sind, durch eine Haftstellendichte von $10^{14}/\text{cm}^3$ in einem kT -breiten Energiebereich nahe dem Fermi-niveau in beiden Prozessen erklärt.

Literaturverzeichnis.

- 1) E. MOLLWO, Photoconductivity Conference Atlantic City 1954.
- 2) P. H. MILLER, Jr., Photoconductivity Conference Atlantic City 1954.
- 3) B. GUDDEN und R. W. POHL, Z. Physik **6**, 248 (1921); **16**, 170 (1923).
- 4) W. J. PIETENPOL, Phys. Rev. **82**, 120 (1951).
- 5) W. E. SPEAR, Proc. Phys. Soc. **443B**, 1139 (1956).
- 6) A. ROSE, RCA Review, **12**, 362 (1951).

Versuch einer chemischen Deutung der Energieniveaux in Festkörpern

von W. RUPPEL, A. ROSE und H. J. GERRITSEN (Laboratories RCA Ltd., Zürich).

Die blosse Existenz von erlaubten und verbotenen Energiebändern in Festkörpern ergibt sich daraus, dass die Atome dicht benachbart sind, wobei sie nicht notwendigerweise in einer periodischen Struktur angeordnet sein müssen. Die erlaubten Energieniveaux der freien Einzelatome verbreitern sich zu erlaubten Bändern, wenn die Atome dicht aneinandergebracht werden. So spiegelt auch die verbotene Zone im Festkörper die diskrete Energiestruktur der einzelnen Atome wider. Die feinen Einzelheiten der Bandstruktur jedoch, die die effektive Masse der Elektronen und Defektelektronen sowie Zahl und Lage der Täler in den Bandrändern bedingen, hängen von der jeweiligen Kristallstruktur ab. Für viele Probleme benötigt man nur einen angenäherten Wert für den Bandabstand eines Stoffes, und darum wäre eine einfache Methode, die schnell eine Abschätzung der Lage der Energieniveaux liefert, von erheblicher Bedeutung.

Man sollte erwarten, dass die vielen bekannten Daten über die Chemie der Festkörper und der Einzelatome einen ersten Aufschluss über die Lage der Energieniveaux in Festkörpern und Flüssigkeiten geben. Zwei solche Zuordnungen werden hier gegeben. Die erste Beziehung (Fig. 1) ist wohl die einfachste, die man erwarten kann. Die experimentellen Werte für die verbotene Zone einer Reihe von Festkörpern sind aufgetragen gegen die Bildungswärmen der Substanzen¹⁾. Man erkennt, dass die verbotenen Zonen (in eVolt angegeben) meistens zwischen den einfachen und doppelten ebenfalls in eVolt aufgetragenen Bildungswärmen liegen. Unter den in Fig. 1

ingezeichneten Verbindungen sind solche mit Ionenbindung und kovalenter Bindung, ferner sind Verbindungen von verschiedener Wertigkeit und unterschiedlicher Zahl der Atome in der Verbindung aufgenommen worden.

Eine zweite Beziehung zwischen Bandabstand und chemischen Daten, die jedoch nur für Ionenverbindungen gilt, ist in Fig. 2 dargestellt. Die Bandabstände für eine Anzahl von Ionenverbindungen wurden hier aus der Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität und der Hydratationswärme der einzelnen Atome berechnet.

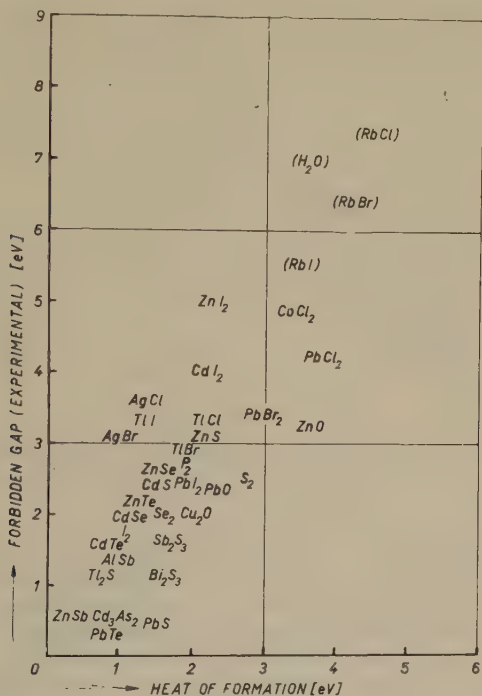


Fig. 1.

Zuordnung des experimentell bestimmten Bandabstandes zu der Bildungswärme aus dem Normalzustand der Elemente (für S₂, J₂, Se₂ und P₂ aus der Gasphase).

Der Grund dafür, die Hydratationswärme zu benutzen, um die Grösse des Bandabstands in den festen Ionenverbindungen abzuschätzen, liegt darin, dass die Bildungswärmen von Ionenkristallen in vielen Fällen fast gleich sind denen in wässriger Lösung. Das ist deswegen bemerkenswert, weil die Bildungswärme für den Kristall normalerweise berechnet wird mittels der Madelung-Energie, die die Kristallstruktur und die Wechselwirkung zwischen den Ionen

betont. Im Gegensatz dazu ist die Bildungswärme in wässriger Lösung die Summe der unabhängig voneinander bestimmten Bildungswärmen in wässriger Lösung für die Einzelatome. Weder die Kristallstruktur noch die Wechselwirkung zwischen den Ionen geht in die Bildungswärme in wässriger Lösung ein. Indem man von der empirischen Tatsache ausgeht, dass die Bildungswärmen für den Kristallzustand und für die wässrige Lösung fast gleich sind, kann man eine Beziehung zwischen der Energiestruktur im kristallinen Zustand und dem in wässriger Lösung aufstellen.

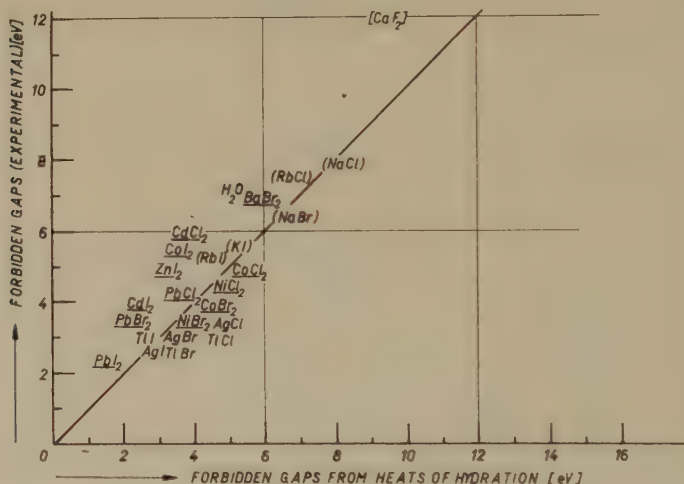


Fig. 2.

Zuordnung des experimentell bestimmten Bandabstandes zu dem mittels der Hydratationswärmen der Einzelionen berechneten Bandabstand.

Eingeklammerte Werte: Experimenteller Wert des ersten Absorptionsmaximums.
Unterstrichene Werte: Unsicherheit des experimentellen Wertes ungefähr 1 eVolt.

Die berechneten und in Fig. 2 eingetragenen Bandabstände sind die Differenzen der Energieniveaux, die für die Einzelatome (oder Ionen) berechnet wurden (Fig. 3). Das Energieniveau für Na z. B. (Fig. 3) stellt die Energie dar, die man aufwenden muss, um ein Elektron von einem in Wasser eingetauchten Na-Atom ins Vakuum zu befördern. Diese Energie ist gleich der Ionisierungsenergie des Na-Atoms minus seiner Hydratationsenergie. Die Lösungswärme des neutralen Na-Atoms wird vernachlässigt.

In ähnlicher Weise bezeichnet das Energieniveau für Cl^- diejenige Energie, die man aufwenden muss, um ein Elektron von in Wasser eingetauchtem Cl^- ins Vakuum zu bringen. Diese ist gleich der

Elektronenaffinität des Cl^- plus seiner Hydratationswärme. Für Mg^+ hat man die Energie zu berechnen, die nötig ist, um ein Elektron von in Wasser eingetauchtem Mg^+ (nicht neutralem Mg) ins Vakuum zu bringen.

Da der optische Übergang so schnell erfolgt, dass die Polarisierung des Wassers nicht folgt, und die Hydratationsenergien für den

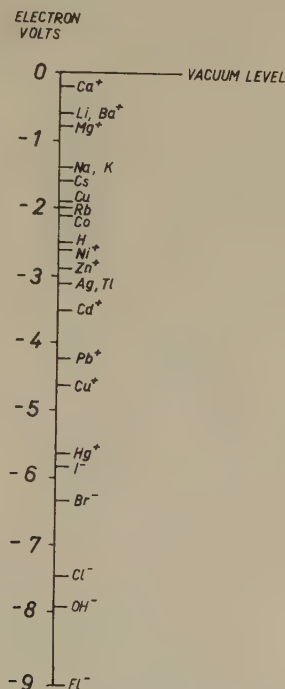


Fig. 3.

Energieniveaux gegenüber Vakuum von in Wasser eingetauchten Ionen. Es ist die Arbeit (in eVolt) angegeben, die aufzuwenden ist, um von dem Element im angegebenen Ionisierungszustand ein weiteres Elektron ins Vakuum zu bringen.

Hydratationsprozess im thermischen Gleichgewicht bestimmt sind, wurde eine Franck-Condon Korrektur (ein bis zwei eVolt) für die Alkalihalogenide berechnet und bei ihren in Fig. 2 aufgetragenen berechneten Bandabständen hinzugefügt.

Literatur.

- ¹⁾ Die meisten Werte für die verbotenen Zonen wurden entnommen: H. FESEFELDT, Z. f. Physik **64**, 741 (1930); T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. Sec. B **63**, 167 (1950).

Maximum Performance of Photoconductors

by A. ROSE (Laboratories RCA Ltd., Zurich).

The sensitivity of a photoconductive cell is measured by the number of electron charges passed through the cell for each photon absorbed by the cell. This ratio is called the „gain”. The *maximum* value of the gain for a simple photoconductive cell is shown here to be:

$$G_{\max} = \tau_0 / \tau_r \quad (1)$$

where τ_0 is the photo response time, that is, the rise or decay time of the photo currents and τ_r is the ohmic relaxation time, that is, the time for an electric field to be dissipated by conduction processes. Equ. 1 is valid for photocurrents in the neighborhood of the „dark” current. For photo currents in excess of the dark current, the maximum gain increases slowly, approximately as the natural logarithm of the ratio of photocurrent to dark current. Equ. 1 is also valid for an *n-p-n* junction photocell for voltages just sufficient to saturate the photocurrent. At higher voltages, the maximum gain *in terms of equ. 1* increases approximately as $(eV/kT)^{\frac{1}{2}}$.

Equ. 1 is remarkable in that it does not depend explicitly on any of the complex array of internal parameters of a photoconductor: namely, the density, energy distribution and capture crosssections of traps, the life times and mobilities of free carriers, nor on the geometry of the photoconductor. On the contrary, the two parameters in equ. 1 are just the observables that are needed to design a photoconductor for a given application.

The maximum gain for simple photo conductors with ohmic contacts²⁾ is determined by space-charge-limited currents occurring at high fields. An outline of the argument leading to equ. 1 follows.

The definition of gain for a photo-conductor is generally¹⁾:

$$G = \tau_l / T_r \quad (2)$$

where τ_l is the life time of a free carrier and T_r is its transit time between electrodes. The transit time is

$$T_r = L^2 / V\mu \quad (3)$$

where L is the electrode spacing, V the applied voltage and μ the mobility of free carriers. Inserting equ. (3) into equ. (2), one gets:

$$G = \tau_l \frac{V\mu}{L^2} \quad (4)$$

As the applied voltage is increased the gain increases linearly at

first according to equ. 4. At some higher voltage (assumed to be below the breakdown voltage) space-charge limited currents set in and become equal to the photo current. Maximum gain is achieved at this point since further increase in voltage causes the lifetime of a photo excited carrier to decrease faster than the voltage increases. The decrease in lifetime results from the increased density of free carriers and the corresponding increased rate of recombination.

The condition for equality of space-charge-limited current and photocurrent for photocurrents in the neighborhood of the dark current is³⁾:

$$VC = e n_t LA \quad (5)$$

where C is the total capacitance of the interior space of the photoconductor, n_t is the density of traps in a slice of energy kT wide near the Fermi level, A is the crosssectional area of the photoconductor and e is the electron charge. Let this value of voltage be called V_{\max} and be inserted in equ. 4 to give:

$$G_{\max} = \tau_l \frac{n_t e \mu A}{LC} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} &= \left(\tau_l \frac{n_t}{n_0} \right) \frac{n_0 e \mu A}{LC} \\ &= \tau_0 \frac{1}{RC} \\ &= \tau_0 / \tau_r. \end{aligned} \quad (7)$$

In the above development n_0 is the density of free carriers and R the resistance of the photoconductor. Use is made of the relation $\tau_0 = \tau_l n_t / n_0$ derived in an earlier paper¹⁾.

When eq. 1 is applied to the normal operation of photoconductive devices such as Vidicons, Electrofax and Xerography which depend for their operation upon the storage of a charge pattern, the resultant maximum operating gain is only unity. A simple way of seeing this is to take τ_0 equal to the time for one picture. Then, if τ_r is taken to be less than τ_0 , the loss of charge storage efficiency just balances the increase of photogain (equ. 1) so that the operating gain remains unity. This result has thus far been confirmed by extensive experience with all three devices.

References.

- ¹⁾ A. ROSE, RCA Rev. **12**, 362 (1951).
- ²⁾ A similar expression for the maximum gain of a trap-free, photoconductor having "neutral" contacts has been derived recently by F. STÖCKMANN, Z. f. Phys. **147**, 544 (1957). The introduction of traps leads directly to equ. 1. It is

interesting that while the physical properties of neutral contacts are quite different from those of the ohmic contacts assumed in this paper, the results for the maximum photoconductive gain are the same. Neutral contacts lead to the extraction of carriers at high fields, whereas ohmic contacts lead to the injection of carriers.

³⁾ A. ROSE, Phys. Rev. **97**, 1538 (1955).

Schwärzung von ZnS und CdS-Einkristallen durch Licht

VON WALTER J. MERZ (Laboratories R.C.A. Ltd., Zürich).

Die Tatsache, dass mikrokristallines ZnS-Pulver sich in ultravioletttem Licht verfärbt, ist eine bekannte Erscheinung und wird damit erklärt, dass die schwarze Farbe der Oberfläche durch einen Film von metallischem Zink bedingt ist. LENARD¹⁾, JOB und EMSCHWILLER²⁾ berichten, dass Schwärzung durch Licht nur unter folgenden Bedingungen eintreten kann: 1. Das ZnS muss lumineszenzfähig sein, 2. es muss einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt sein, und 3. die Wellenlänge des Lichtes muss kürzer sein als diejenige, die Lumineszenz und Photoleitung hervorruft. SEITZ³⁾ ⁴⁾ hat diese experimentellen Ergebnisse durch einen Zwei-Quanten-Prozess zu erklären versucht, an welchem Zink-Atome oder auch Kupfer- und Silber-Atome (Verunreinigungen) auf Zwischengitterplätzen wesentlich beteiligt sind.

Im Verlaufe einiger experimenteller Untersuchungen der Photoleitung in ZnS Einkristallen haben wir Beobachtungen über die Schwärzung gemacht, über die wir hier berichten wollen. In ultravioletttem Licht können die Kristalle in einigen Sekunden oder Minuten sich so stark verfärben, dass sie absolut undurchsichtig werden. Dabei nimmt die elektrische Oberflächenleitung beträchtlich zu. Durch Röntgenaufnahmen kann der schwarze Film auf der Oberfläche eindeutig als metallisches Zink identifiziert werden. In Übereinstimmung mit der Literatur finden wir eine sehr grosse Verstärkung der Schwärzungsfähigkeit bei Anwesenheit von Wasser oder Wasserdampf. Hingegen können wir keinen Zusammenhang zwischen Schwärzung und Lumineszenz feststellen. Obwohl unsere Kristalle äusserst rein und deshalb nicht lumineszenzfähig sind, kann man in kurzer Zeit eine starke Verfärbung erhalten.

Im Falle von ZnS tritt nur dann eine Schwärzung ein, wenn die Wellenlänge des Lichtes kleiner als ca. 3400 Å ist. (Die Hg-Linie von 3650 Å ergibt keine, die Hg-Linie von 3130 Å dagegen eine starke Schwärzung.) Da die Breite der verbotenen Zone in ZnS 3,7 eV beträgt, entsprechend einer Wellenlänge von 3400 Å, ist es

sehr naheliegend die Schwärzung mit der Grundgitterabsorption in Zusammenhang zu bringen. Diese Folgerung ist aber nicht zwingend, denn viele photochemische Prozesse vollziehen sich im Ultraviolett.

Wir haben deshalb, ähnlich den Versuchen von NIEKISCH, PFLAUM und ROMPE⁵⁾, die gleichen Experimente an CdS-Kristallen ausgeführt. Dieses Material hat eine verbotene Zone von 2,4 eV, entsprechend einer Wellenlänge von 5200 Å (grün). Tatsächlich finden wir auch in diesem Fall einen Zusammenhang mit der Grundgitterabsorption, indem die 4920 Å Hg-Linie eine Schwärzung hervorruft, während die 5400 Å Hg-Linie ineffektiv ist. Ferner haben wir festgestellt, dass keine Verfärbung auftritt, wenn ein zweiter ZnS resp. CdS-Kristall als Filter gebraucht wird.

Diese Resultate zeigen eindeutig, dass in beiden Materialien die Schwärzung der Oberfläche durch die Grundgitterabsorption hervorgerufen wird. Im Gegensatz zur Zwei-Quanten-Theorie von SEITZ glauben wir, dass der Schwärzungsprozess durch direkte Anregung von Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband durch Photonen mit der Energie der verbotenen Zone erklärt werden kann. Die Anregung eines Elektrons in das Leitungsband bedeutet aber nichts anderes als eine Befreiung desselben aus der Zn — S- oder Cd — S-Bindung, wobei diese so geschwächt wird, dass sie in der Folge bricht. Der Reduktionsprozess spielt sich natürlich nur an der Oberfläche des Kristalles ab, da die Photonen mit der Energie des verbotenen Bandes dort stark absorbiert werden. Als Folge des Bruches der Zn—S- und Cd—S-Bindungen verlässt Schwefel den Kristall, Zink (Cadmium) bleibt an der Oberfläche zurück und gibt Anlass zur Bildung eines metallischen Films. In dieser photochemischen Reaktion scheint das Wasser die Rolle eines Katalysators zu spielen. Im Falle des CdS ist die katalytische Wirkung jedoch viel wichtiger als beim ZnS, da eine Schwärzung von CdS nur in der Anwesenheit von Wasser beobachtet werden kann.

Dieses Modell der direkten Anregung von Valenzelektronen ins Leitungsband erklärt auch die Tatsache, dass der Kristall nicht lumineszenzfähig sein muss und keine Verunreinigungen auf Zwischengitterplätzen zu enthalten braucht, um Verfärbung zu zeigen. Zudem können wir leicht verstehen, warum in unseren reinen Kristallen sowohl die Schwärzung als auch die Photoleitung bei der gleichen Wellenlänge, nämlich der der Grundgitterabsorption, eintritt. Wir benötigen deshalb keinen Zwei-Quanten-Prozess.

Der Schwärzungsprozess ist nicht reversibel, und die Bleichungseffekte, die man beobachten kann, wenn der Kristall im Dunkeln oder bei langwelligem Licht aufbewahrt wird, sind nicht durch eine

Umkehr des Prozesses, sondern durch die Bildung von ZnO resp. CdO bedingt. Es erscheint uns durchaus möglich, dass viele der Alterungserscheinungen, die man in CdS- und ZnS-Photozellen beobachtet, durch diesen irreversiblen Reduktionsprozess durch Licht erklärt werden können. Dies wirft natürlich die Frage auf, ob in anderen Substanzen mit ähnlichen Bindungsverhältnissen eine irreversible photochemische Reaktion an der Oberfläche stattfinden kann, speziell in Fällen, in denen der Kristall kurzwelligem Licht für lange Zeit ausgesetzt ist.

Literatur.

- ¹⁾ P. LENARD, Handbuch der Experimentalphysik **23**, 649 (1928).
- ²⁾ A. JOB und G. EMSCHWILLER, Comptes rendus **177**, 313 (1923).
- ³⁾ N. T. GORDON, F. SEITZ und F. QUINLAND, J. Chem. Phys. **7**, 4 (1938).
- ⁴⁾ F. SEITZ, J. Appl. Physics **13**, 639 (1942).
- ⁵⁾ E. A. NIEKISCH, U. PFLAUM und R. ROMPE, Z. f. phys. Chem., Leipzig **205**, 146 (1956).

Abhängigkeit des Kristallformfaktors von der Elektronengeschwindigkeit bei Feinstrahlbeugung an kleinen Einkristallen.

von M. GRIBI und L. WEGMANN (Trüb, Täuber & Co. A.-G., Zürich).

Die Theorie der Beugungserscheinungen von Elektronen an kleinen Einkristallen mit ebenen Begrenzungsflächen (LAUE¹⁾²⁾) hat den Kristallformfaktor eingeführt und gezeigt, dass der Intensitäts-



Fig. 1.

Abhängigkeit der Durchstrahlbarkeitsgrenze von der Strahlspannung:

a) Grenze bei 20 kV, b) Grenze bei 50 kV.

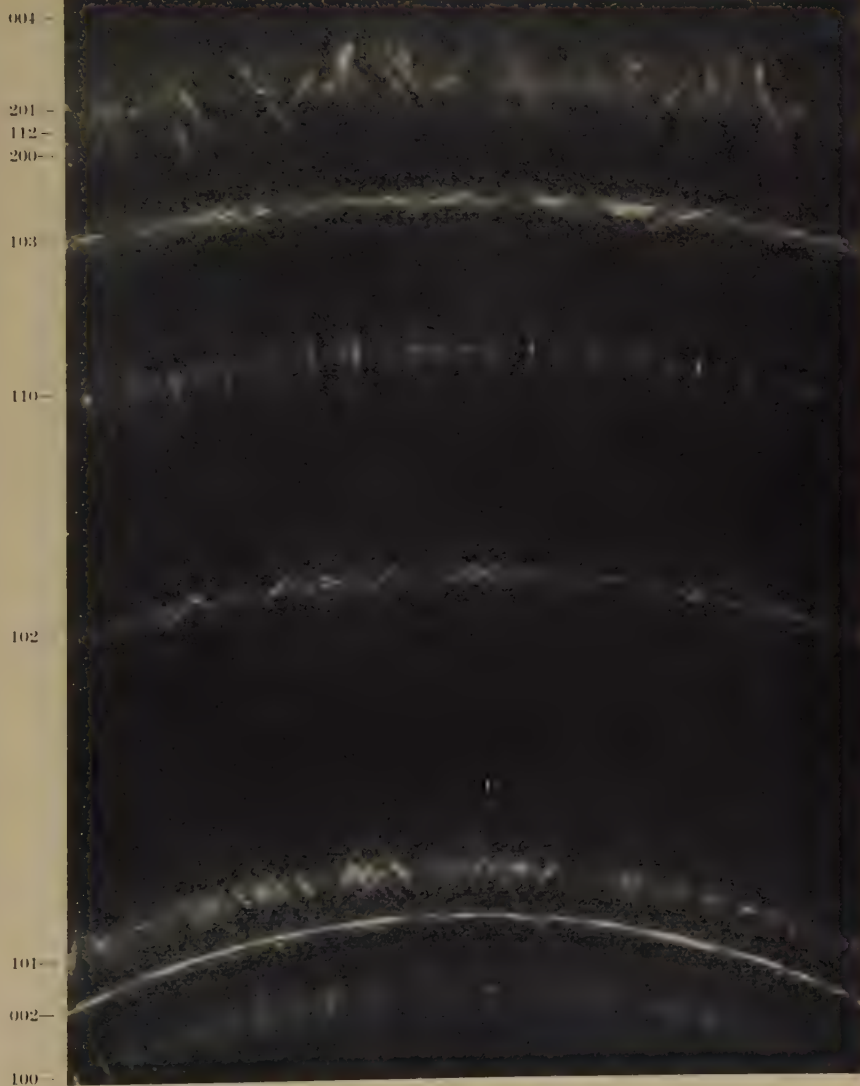


Fig. 2.

Feinstrahlbeugung an ZnO bei 50 kV Elektronengeschwindigkeit.



Fig. 3.
Feinstrahlbeugung an ZnO mit 20 kV-Elektronen.

bereich im reziproken Gitter die Form eines Stachels annehmen kann. Der Bereich ist immer, auch für unsymmetrische Kristalle, symmetrisch; es tritt also immer mindestens ein Doppelstachel auf. Die Richtung des Stachels liegt senkrecht zur ebenen Begrenzungsfläche des Kristalls; sind mehrere Grenzflächen vorhanden, so treten ebensoviele Doppelstacheln auf (Sterne). Parallele Grenzflächen geben nur zu *einem* Doppelstachel Anlass. Die Länge des Stachels nimmt zu mit abnehmender Breite des Kristalls. Weist der Kristall in seiner Gestalt ein Symmetriezentrum auf, so gibt es im Intensitätsbereich Flächen verschwindender Intensität: die Stacheln zeigen eine Interferenzstruktur.

Verschiedene Autoren (vgl. insbesondere COWLEY³) und HONJO⁴) konnten seither diese Stacheln in sehr reiner Form experimentell nachweisen. Dazu ist eine Beugungsapparatur hoher Auflösung und mit sehr feinem Strahl notwendig. Starke Divergenz des Strahles verwischt die Effekte. Als Kristalle stehen hauptsächlich gewisse durch Verbrennung an der Luft entstehende Metalloxyde (MgO, ZnO usw.) zur Verfügung, welche eine den gestellten Bedingungen entsprechende Grösse und Durchstrahlbarkeit annehmen.

Wir haben uns dafür interessiert, wie sich die Intensitätsbereiche verhalten bei nicht vollständig durchstrahlten Kristallen. Bekanntlich sind die erwähnten Metalloxyde meist für 50 kV-Elektronen nicht an allen Stellen durchstrahlbar. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass die Beugungserscheinungen nur von den durchstrahlbaren Bereichen in der Nähe der Kanten und Spitzen herrühren können. In diesem Falle ist nur *eine* seitliche Begrenzung der Kristalle wirklich reell vorhanden; die andere Begrenzungsfläche wird gebildet durch den Übergang von der durchstrahlbaren zur nicht durchstrahlbaren Zone. Die Ausdehnung des Intensitätsbereiches und damit der Stacheln hängt dann nicht mehr von der Breite des ganzen Kristalls, sondern nur von der Breite des durchstrahlbaren Bereiches ab. Bei LAUE (a. a. O. ²), p. 180) findet sich eine Andeutung dieses Verhaltens, indem dort der Effekt für Teile von Oktaedern, welche aus einer planen Fläche hervorstehen, betrachtet wird. Dabei ist jedoch der Übergang in den nichtdurchstrahlbaren Bereich sehr viel schärfer als bei den uns interessierenden Kriställchen. Wenn der Intensitätsbereich von der durchstrahlbaren Breite abhängig ist, so muss er sich aber mit der Elektronengeschwindigkeit ändern. Und zwar nimmt die durchstrahlbare Breite mit abnehmender Geschwindigkeit ab; die Stacheln müssen also bei kleinerer Beschleunigungsspannung grössere Länge annehmen (vgl. Fig. 1).

Es ist uns gelungen, an ZnO-Kriställchen diesen Effekt nachzuweisen. Fig. 2 und 3 zeigen je ein Feinstrahldiagramm von ZnO bei verschiedener Beschleunigungsspannung. Es handelt sich bei beiden Aufnahmen um dasselbe Präparat, wenn auch die Stelle im Präparat nicht für beide Aufnahmen genau identisch ist. Die Aufnahmen wurden in einem Trüb-Täuber-Diffraktographen Typ KD3 gemacht, bei einer Kameralänge von 410 mm und einer apparativen Linienbreite von $10\ \mu$ bei Fokussierung auf dem Leuchtschirm. Die Bilder sind photographisch nachvergrössert, und zwar mit verschiedenen Faktoren, so dass die Ringdurchmesser auf ungefähr gleiche Grösse kommen und die allein durch die Wellenlängenänderung bedingte Verlängerung der Stacheln eliminiert wird.

Die Aufnahmen zeigen vorerst sehr schön die Identität der Stachelrichtungen für verwandte Netzebenen, so z. B. tangentielle Richtung für OOL, radiale für hkO usw. Die sichtbaren kleinen Abweichungen von der allgemeinen Richtung lassen sich leicht dadurch erklären, dass ja bei einer Nadel, wie sie die ZnO-Kristalle darstellen, die Begrenzung und die Durchdringungsgrenze nicht immer genau einer Netzebene entlanggehen können. Ganz eindeutig ist die durchschnittlich viel grössere Länge der Stacheln bei 20 kV als bei 50 kV festzustellen, was durch die verminderte Durchdringungsfähigkeit der Elektronen erklärt werden kann.

Unseres Wissens existiert eine genauere Theorie des gezeigten Effektes nicht — wir werden die Experimente auf einige weitere Kristalle ausdehnen. Herrn Cowley möchten wir für die briefliche Diskussion unsern Dank aussprechen.

Literatur.

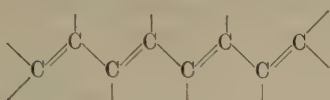
- ¹⁾ M. v. LAUE, *Annalen d. Phys.* **26** (5), 55 (1936).
- ²⁾ M. v. LAUE, *Materiewellen*, Akad. Verlagsges., Leipzig 1944.
- ³⁾ J. M. COWLEY und A. L. G. REES, *J. Sc. Instr.* **30**, 33 (1953).
- ⁴⁾ HONJO, *J. Phys. Soc. Japan* **2**, 133 (1947).

Atomabstände in langgestreckten Farbstoffmolekülen

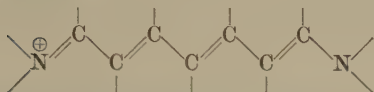
von H. LABHART (CIBA AG., Basel).

Die einfache Elektronengastheorie¹⁾ sowie die LCAO-MO-Methode²⁾ liefern für Ketten konjugierter Doppelbindungen (Polyene I) das Resultat, dass die Bindungslängen der Einfach- und Doppelbindungen bei kleiner Gliederzahl verschieden, bei grösserer Gliederzahl dagegen nahezu gleich sein sollten, und dass die Wellenlänge

des langwelligsten Elektronenübergangs proportional zur Zahl der konjugierten Doppelbindungen wachsen sollte.



I Polyene



II sym. Polymethine

Entgegen dieser Erwartung zeigten Röntgenuntersuchungen^{3) 4)}, dass der Unterschied zwischen Einfach- und Doppelbindungsängen bei langen Ketten von derselben Größenordnung wie bei kurzen Ketten ist. Die Wellenlänge des langwelligsten Elektronenüberganges konvergiert mit wachsender Zahl der Doppelbindungen gegen einen Grenzwert (ca. 6000 Å)⁵⁾.

KUHN¹⁾ zeigte wie diese zwei Erscheinungen zusammenhängen. Zur Behebung der Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment

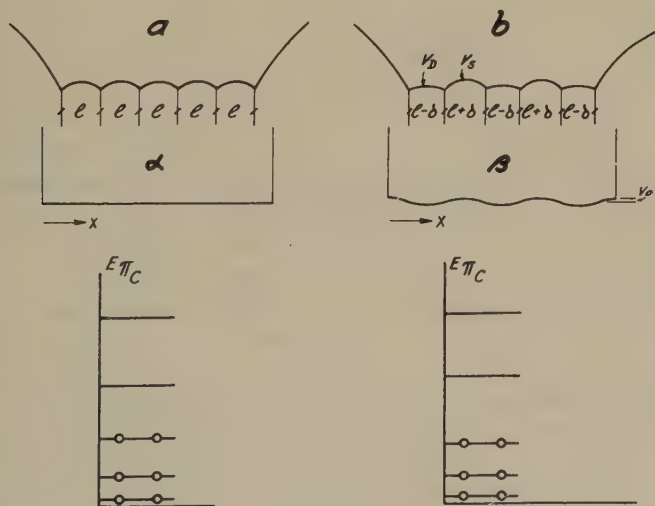


Fig. 1.

bleibt daher zu erklären, warum sich der Unterschied zwischen den Bindungsängen mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen nicht wesentlich verringert.

Wir konnten zeigen, dass dies herauskommt, sobald die σ -Bindungen nicht mehr als starr, sondern als elastisch betrachtet werden.

Der Gang der Überlegung ist folgender:

Ein Polyen mit N -konjugierten Doppelbindungen besitzt $2N$ π -Elektronen. Im Falle gleicher Einfach- und Doppelbindungsängen darf man annehmen, dass sich diese entlang dem σ -Gerüst in einem Potential ähnlich Fig. 1a bewegen, während im Falle ungleicher Einfach- und Doppelbindungen das Potential ähnlich Fig. 1b aussehen wird. Ohne Wesentliches zu vernachlässigen, kann man diese Potentiale durch diejenigen von Fig. 1 α bzw. 1 β annähern. Die π -Elektronenenergieniveaus liegen dann wie in Fig. 1 veranschaulicht. Für alle N sind alle besetzten Niveaus im Fall längerer Einfach- als Doppelbindungen erniedrigt, was bedeutet, dass die π -Elektronen eine möglichst unterschiedliche Länge von Einfach- und Doppelbindungen erzeugen. Dieser Tendenz wirkt die für die Verformung der in bezug auf ihre Elektronenstruktur gleichen und

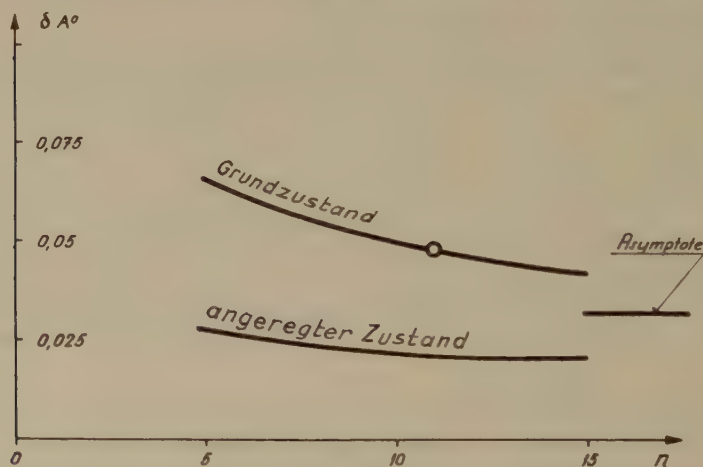


Fig. 2.

daher auch ursprünglich gleich langen σ -Bindungen aufzuwendende Energie entgegen.

Die quantitative störungstheoretische Durchführung dieses Gedankenganges liefert die bei $N = 11$ an das Experiment angeschlossenen Gleichgewichtswerte δ des halben Unterschieds von Einfach- und Doppelbindungsängen für den Grundzustand und für den ersten angeregten Elektronenzustand sowie den für $N \rightarrow \infty$ angestrebten Wert (Fig. 2).

Der Unterschied $\Delta\delta$ zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand kann experimentell nachgeprüft werden, indem die ausgeprägte Vibrationsstruktur der Absorptionsbande mit Hilfe des Franck-Condon Prinzips quantitativ auf $\Delta\delta$ schließen lässt. Wir

fanden so für β -Carotin ($N = 11$) $\Delta\delta_{\text{exp}} = 0,018 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit unserem theoretischen Wert $\Delta\delta_{\text{theor}} = 0,026 \text{ \AA}$.

Die Theorie liefert für symmetrische Polymethine II mit weniger als 30 konjugierten Doppelbindungen und für Benzol lauter gleiche Bindungslängen, was ebenfalls mit dem Experiment übereinstimmt.

Die ausführliche Publikation dieser Arbeit erfolgt im Journal of Chemical Physics.

Literatur.

- 1) H. KUHN, J. chem. Phys. **17**, 1198 (1949).
- 2) J. E. LENNARD JONES, Proc. Roy. Soc. Lond. **158**, 280 (1937).
- 3) W. DRENTH und E. H. WIEBENGA, Acta cryst. **8**, 755 (1953).
- 4) E. L. EICHHORN, Thesis, Amsterdam 1956.
- 5) K. HIRAYAMA, J. Am. chem. Soc. **77**, 373 (1955).

High Resolution Proton Magnetic Resonance Spectra and the Concept of Hydrogen Bonding

by RICHARD A. OGG and P. DIEHL

(Physikalische Anstalt der Universität Basel).

The results of the proton magnetic resonance studies of gaseous water¹⁾ and of dilute solutions in various organic solvents²⁾ provide an illuminating series bearing on the concept of hydrogen bonding in liquid water and related compounds. When the two sets of measurements are computationally adjusted to the same frequency, there is seen a regular displacement of the proton resonance toward higher magnetic fields — that is, toward increase in electron density about the proton, in the order pure liquid water, respective solutions in HCCl_3 , CCl_4 , C_6H_6 and finally water vapor. The interpretation of these facts is most reasonably offered by a quite primitive physical model emphasizing the importance of maximal electrostatic attraction between neighboring molecules in liquids. The permanent electric dipole moment characteristic of isolated water molecules is expected to change in close proximity to another molecule. The magnitude of the increase in dipole moment (reflected in the decreased electron shielding of the protons) will obviously increase with the electric polarizability of neighbour molecules, and even more with the permanent dipole moment of such molecules. In the above series C_6H_6 and CCl_4 have vanishing dipole moments, but the latter has the greater polarizability. The molecules of HCCl_3 are characterized by a permanent dipole moment, considerably less

than that of H_2O . The above displacement of proton resonance between liquid and gaseous water is thus merely part of a logical sequence.

The above comments apply as well to proton resonance observed in aliphatic alcohols in the pure liquid state as well as in dilute solutions²⁾³⁾. Again a smooth trend of the observed hydroxyl proton displacements is coordinated with the electric properties of the solvent molecules.

Electrostatic distortions of the type discussed above may well be expected in the case of some chemical substances containing no hydrogen.

References.

- ¹⁾ R. A. OGG, *Helvetica Physica Acta* **30**, 89 (1957).
- ²⁾ A. D. COHEN and C. REID, *Journal of Chemical Physics* **25**, 790 (1956).
- ³⁾ P. DIEHL, *Helv. Phys. Acta* **30**, 90 (1957).

Die antiferroelektrische Strukturumwandlung von $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ und $\text{Ag}_2\text{D}_3\text{JO}_6$

von F. HERLACH, D. ABOAV*), H. GRÄNICHNER und W. PETTER (ETH., Zürich).

Röntgenographische Untersuchungen¹⁾ hatten ergeben, dass die Anomalien der Dielektrizitätskonstante und der spezifischen Wärme²⁾ des $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ bei etwa -45°C durch eine Phasenumwandlung in einen antiferroelektrischen Zustand bedingt sind. Unterhalb der Umwandlungstemperatur werden Überstrukturlinien beobachtet, die einer Verdoppelung der Gitterkonstanten in allen Richtungen der hexagonalen Achsen entsprechen.

Zur genauen Abklärung dieser Strukturänderung wurden die Gitterkonstanten von $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ im Temperaturbereich $+20^\circ\text{C}$ bis -185°C bestimmt. Da Debye-Scherrer-Aufnahmen wegen der trigonalen Symmetrie und der Grösse der Gitterkonstanten hierzu nicht geeignet waren, wurde ein einfaches Schleifverfahren entwickelt, mit dessen Hilfe die ca. 1 mm^3 grossen, röntgenographisch orientierten Kristalle zu Zylinderchen von etwa $0,1\text{ mm}$ Durchmesser und 1 mm Länge bearbeitet werden konnten. Mit diesen Stäbchen wurden in einer 75-mm -Tiefemperaturkamera³⁾ ca. 50 Drehkristallaufnahmen mit Cu- und Fe-K-Strahlung hergestellt.

*) Jetzt am Istituto di Fisica dell'Università Palermo (Italia).

Die Temperaturkonstanz während der Aufnahmen war besser als $\pm 0,2^\circ \text{C}$; der Absolutwert der Temperatur t am Kristall wurde aber wahrscheinlich etwas zu tief gemessen, die Abweichung beträgt jedoch höchstens $0,05 \cdot (20 - t)^\circ \text{C}$. Zum genauen Vermessen der Lage der Interferenzen diente ein Messuhrmaßstab⁴⁾. Die Exzentrizitäts- und Absorptionsfehler wurden durch ein Extrapolationsverfahren eliminiert, das durch Erweiterung der Methode von BRADLEY und JAY auf nichtkubische Kristallsysteme entstanden ist. (Diese Methode wurde unabhängig von uns auch von H. WEYERER gefunden und an der Physikertagung in München 1956 vorgetragen.) Mit den Wellenlängen-Werten der verwendeten Strahlung nach⁵⁾ wurde für hexagonale Achsen gefunden:

$$a = (5,9366 + 0,00016 \cdot t) \text{ \AA} \text{ im Intervall } 20^\circ \text{C} > t > -30^\circ \text{C}$$

bei einer Genauigkeit von $4 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$. Die c -Achse bleibt zwischen 20°C und 0°C konstant auf $(12,7190 \pm 0,0005) \text{ \AA}$ und steigt dann an bis zu $c = (12,722 \pm 0,001) \text{ \AA}$ bei -30°C .

Bei -30°C beginnt die Umwandlung, die sich im Auftreten der Überstrukturinterferenzen und einer Aufspaltung von Reflexen bemerkbar macht und sich bis -60°C erstreckt. Die Aufspaltung konnte gedeutet werden durch eine Symmetrieänderung von trigonal zu *monoklin* pseudotrigonal. Der Übergang zur monoklinen Symmetrie erfolgt dadurch, dass der Winkel von 120° zwischen den hexagonalen a -Achsen sich ändert auf $120^\circ - \delta$; δ steigt im Temperaturbereich -32°C bis -70°C von Null auf $20,8' \pm 0,4'$. Wir erhalten somit eine spezielle monokline Zelle ($A = 2a'$, $B = 2a'$, $C = 2c$, $\gamma = 120^\circ - \delta$; 1st setting) mit folgenden Gitterkonstanten bei -70°C :

$$c = (12,751 \pm 0,002) \text{ \AA}, \quad a' = (5,922 \pm 0,001) \text{ \AA}.$$

Diese Struktur bleibt erhalten bis zu mindestens -185°C , dort ist

$$\delta = 20,4', \quad a' = 5,907 \text{ \AA}.$$

Im isomorph kristallisierenden Ammoniumsalmus wurde festgestellt, dass die Wasserstoffatome bei der Umwandlung eine wesentliche Rolle spielen⁶⁾. Es wurden deshalb auch $\text{Ag}_2\text{D}_3\text{JO}_6$ -Kristalle durch Umkristallisieren von $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ in schwach salpetersaurem D_2O hergestellt. Da angenommen werden kann, dass die D- und H-Atome sich gleichmäßig auf Lösungsmittel und gelöste Anionen verteilen, ergibt sich für die Kristalle ein D-Gehalt von etwa 99%. Sie zeigten die gelbe Farbe und den rhomboedrischen Habitus wie die wasserstoffhaltigen Kristalle.

Beim gewöhnlichen Silberperjodat war festgestellt worden, dass bei der Abkühlung beim Einsetzen der Umwandlung Domänen (Zwillinge) auftreten¹). Es wurden daher auch die $\text{Ag}_2\text{D}_3\text{JO}_6$ -Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop untersucht und die typischen Zwillingsgrenzen parallel und unter ca. 45° zu den begrenzenden (11·0)-Kanten festgestellt. Der Beginn der Umwandlung liegt bei $+6^\circ\text{C}$. Die Verschiebung des Umwandlungspunktes beim Ersatz von H durch D beträgt somit $\Delta T_u = 40^\circ\text{C}$ gegenüber 15°C beim Ammonsalz. Damit ist gezeigt, dass die antiferroelektrischen Umwandlungen der Perjodate „order-disorder“-Umwandlungen bezüglich der Anordnung der Wasserstoffatome im Kristallgitter sind.

Drehkristallaufnahmen eines $\text{Ag}_2\text{D}_3\text{JO}_6$ -Kristalls um (00·1) bei $+20^\circ\text{C}$ und -30°C zeigten, dass Isomorphie mit den entsprechenden Phasen von $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$, auch bezüglich der Überstruktur, vorliegt.

Literatur.

- ¹) H. GRÄNICH, W. M. MEIER und W. PETTER, *Helv. Phys. Acta* **27**, 216 (1954).
- ²) P. BAERTSCH: *Helv. Phys. Acta* **18**, 267 (1945).
- ³) C. JACCARD, W. KÄNZIG und M. PETER, *Helv. Phys. Acta* **26**, 521 (1953).
- ⁴) CH. HOFFROGGE und H. WEYERER, *Z. ang. Phys.* **6**, 419 (1954).
- ⁵) *Acta Cryst.* **3**, 400 (1950).
- ⁶) D. ABOAV, H. GRÄNICH und W. PETTER, *Helv. Phys. Acta* **28**, 299 (1955).

Un nouveau type de spectrographie Hertzien pour l'observation de la résonance électronique dans le domaine des ondes métriques et décimétriques

JEAN-PIERRE BOREL et CLAUDE MANUS
(Laboratoire de Physique EPUL., Lausanne*).

On utilise généralement des cavités résonnantes pour l'observation de la résonance électronique dans la bande de fréquence comprise entre 100 M.Hz et 1000 M.Hz¹).

Nous avons cherché à étendre la méthode de Bloch à ces fréquences en utilisant des lignes croisées.

Une première ligne dite d'émission ($\lambda/2$) se termine à son extrémité par un court-circuit. Dans cette région le courant est maximum et la tension minimum. C'est à cet endroit de la ligne qu'on place la substance étudiée. Une deuxième ligne, dite de réception ($\lambda/2$) entoure elle aussi l'échantillon. Les deux lignes sont dans des plans perpendiculaires (voir figure 1).

*) Subside du Fonds National Suisse pour la recherche scientifique (F. N. 957).

La force électromotrice produite par la précession forcée des spins est détectée au centre de la ligne de réception, à une distance $\lambda/4$ de l'extrémité.

L'accord de la réception ou de l'émission se fait en déplaçant un court-circuit ce qui permet un réglage très pratique.

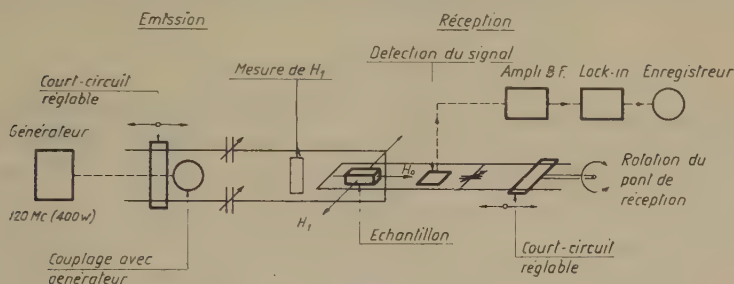


Fig. 1.

En ajoutant aux lignes des capacités localisées judicieusement placées, on peut diminuer sensiblement leur longueur ce qui est agréable lorsqu'on travaille vers 100 M.Hz.

Le problème du découplage entre l'émission et la réception se résout par une rotation du plan de la ligne de réception par rapport au plan de la ligne d'émission. La valeur optimum du découplage dépend de la précision de la construction, de la sensibilité des réglages et surtout de la bonne symétrie axiale de l'ensemble. Dans notre cas, nous avons obtenu à 125 M.Hz un taux de compensation meilleur que 10^{-4} . Il va de soi que le réglage est extrêmement critique.

Les considérations classiques portant sur u et v se transposent facilement sur ce montage. C'est effectivement au minimum de couplage entre les deux lignes (soit en position croisée) qu'on fait apparaître la courbe de dispersion: u , ce qui est logique puisque le couplage résiduel est alors du type capacitif entre émission et réception, associé à une différence de phase $\pi/2$. En recouplant les deux lignes, le couplage inductif devient prédominant et on passe progressivement de u à v , c'est-à-dire de la phase $\pi/2$ à π .

La figure 1 fait ressortir nettement l'aspect tridirectionnel de la méthode proposée ici, conformément aux exigences de la méthode de BLOCH.

Le générateur utilisé pour alimenter notre dispositif a une puissance relativement élevée (4 W à 400 W) ce qui permet de saturer la résonance électronique du Na_{23} ou du Li_7 même lorsque celui-ci contient des impuretés qui élargissent sa raie.

Notons encore que la ligne d'émission est montée sur de la stéatite II. F. et que la ligne de réception est solidaire d'une plaque de polystyrène.

Le tout, y compris les bobines de HELMOLTZ (pour la production du champ continu) est monté dans un blindage et les réglages (d'accord et de découplage) se font de l'extérieur.

Description de la détection.

Pour les raies larges, la diode de détection est couplée à la ligne capacitivement; pour les raies étroites, le couplage s'effectue par l'intermédiaire d'un amplificateur accordé qui alimente la détection.

Il convient de remarquer encore que dans notre spectrographie le L. I. n'est pas d'un type conventionnel. En effet les L. I. existants sont d'un emploi délicat ²⁾. Ici le L. I. électronique a été remplacé par deux thermocouples (Th 2 ou Th 3) ³⁾.

Soit $i_s \cos \omega t$ le signal sortant de l'amplificateur B.F. et $I \cos(\omega t + \varphi)$ la tension produite par l'oscillateur B.F. (voir figure 2).

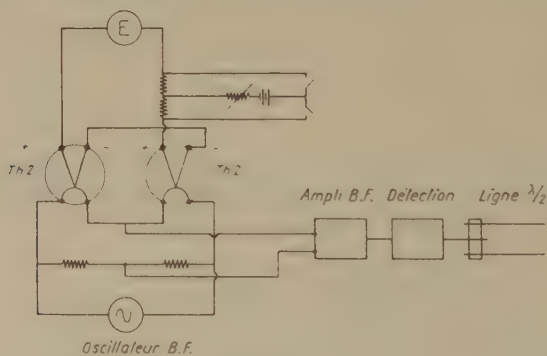


Fig. 2.

À la sortie des thermocouples, il apparaît les tensions e_1 et e_2 respectivement.

$$e_1 = K \cdot \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} i_1^2 dt \quad e_2 = K \cdot \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} i_2^2 dt$$

$$\text{où: } i_1 = i_s \cos \omega t + I \cos(\omega t + \varphi) \quad i_2 = -i_s \cos \omega t + I \cos(\omega t + \varphi)$$

Comme les thermocouples sont montés en opposition la tension de sortie vaut $e = e_1 - e_2$

$$\underline{e = 2 K i_s I \cos \varphi.}$$

Performances.

La sensibilité à 120 M.Hz, avec une fréquence de balayage de 10 K.Hz est de $2 \cdot 10^{15}$ radicaux libres (ayant une raie de 1 g).

Cette excellente performance est évidemment imputable au découplage considérable entre l'émission et la réception qui constitue une des caractéristiques de la méthode proposée.

Remerciements.

Nous remercions Monsieur le professeur R. MERCIER pour l'intérêt qu'il a pris à nos travaux.

Bibliographie.

- ¹⁾ G. FEHER et A. F. KIP, Physical Review **98**, No. 2, 337—348 (1955).
- ²⁾ C. MANUS et G. BÉNÉ, Archives des Sciences **3**, Fasc. 3 (1955).
- ³⁾ Communication orale au colloque Ampère 1955.

Angeregte Zustände des Be⁸

von V. MEYER und H. STAUB (Zürich, Universität).

Erscheint demnächst ausführlich in den Helv. Phys. Acta.

Reaktionsmechanismus der (n, 2n)-Reaktion an Be⁹ und differentieller Querschnitt für $\varphi = 90^\circ$ bei einer Neutronenenergie von 3,7 MeV

von P. HUBER und R. WAGNER (Universität Basel).

Bei der Bestrahlung von Be⁹ mit Neutronen einiger MeV-Energie, bildet sich nach den heutigen Vorstellungen über Kernreaktionen zunächst der Zwischenkern Be¹⁰ in einem angeregten Zustand. Dieser kann nach kurzer Zeit ein Neutron emittieren und Be⁹ im Grundzustand (elastische Streuung) oder in einem angeregten Zustand zurücklassen. Liegt dieser angeregte Zustand über dem Grundzustand von Be⁸, so ist die Möglichkeit gegeben, dass ein weiteres Neutron emittiert wird. Es ist jedoch auch denkbar, dass beide Neutronen vom angeregten Compound-Kern simultan emittiert werden. Eine dritte Möglichkeit bestünde in einer Wechselwirkung zwischen der einfallenden Partikel und dem „Leuchtneutron“ des Be⁹, ohne Beeinflussung des Rumpfes. Eine Entscheidung über den hier vorliegenden Reaktionsverlauf kann die Bestimmung des Neutronen-Spektrums geben. Werden die Neutronen nacheinander emit-

tiert, so müssen sich im Spektrum bestimmte Gruppen bemerkbar machen, die den angeregten Zuständen des Be^9 entsprechen. Erfolgt die Emission jedoch simultan, oder haben wir es mit einer Wechselwirkung mit dem „Leuchtneutron“ zu tun, so ist eine kontinuierliche Energieverteilung der beiden Neutronen bis zu einer Maximalenergie vorhanden, und es sind keine ausgezeichneten Gruppen im Spektrum zu erwarten.

Es wurde ein kleiner Be^9 -Zylinder (Länge 4.3 cm, Durchmesser 2,2 cm) mit Neutronen aus der d - d -Reaktion bestrahlt und das Spektrum der unter $\varphi = 90^\circ$ emittierten Neutronen mit Hilfe von Ilford- C_2 -Platten ermittelt. Im Interesse einer hohen Neutronenintensität wurde im Mittel mit $100 \mu\text{A}$ Deuteronenstrom bestrahlt. Bei einer so hohen Belastung sinkt die Ausbeute einer feststehenden Eisschicht innerhalb von 8–10 Minuten auf die Hälfte ab, so dass die Target nach dieser Zeit immer wieder erneuert werden muss.

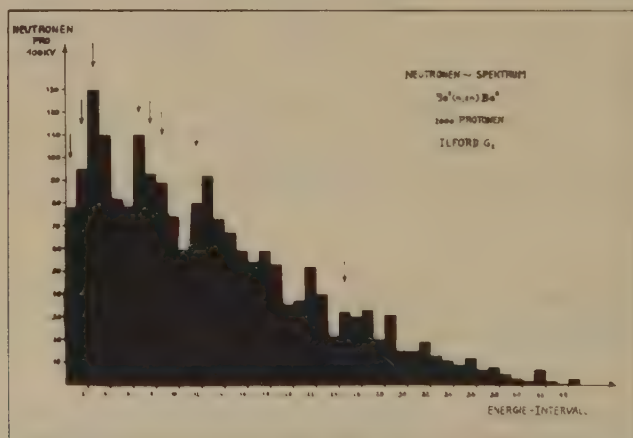


Fig. 1.

Es wurde deshalb eine rotierende Target konstruiert, für die die Ausbeute innerhalb 90 Minuten nur etwa um 3–4% sinkt. Da bei diesem Experiment mit hohem Untergrund zu rechnen ist, wurde dieser in einer zweiten Bestrahlung ebenfalls mit Ilford- C_2 -Platten ermittelt.

Die Auswertung der Platten erfolgte mit einem Wild-Mikroskop (1020fache Vergrößerung, Oelimmersions-Optik). Fig. 1 zeigt das unkorrigierte Neutronenspektrum der vom Be^9 emittierten Neutronen plus Untergrund. Fig. 2 zeigt das Untergrundspektrum. Die Anpassung der beiden Spektren erfolgt mit Hilfe von Spurenintensitäts-Messungen. Das auf den (n, p) -Querschnitt korrigierte Diffe-

renzspektrum zeigt Fig. 3. Hier sind nun diejenigen Energieintervalle durch Pfeile gekennzeichnet, in denen man auf Grund der angeregten Zustände von Be^9 die Neutronen erwartet. Die Tatsache, dass die ersten drei Gruppen sehr gut mit den berechneten

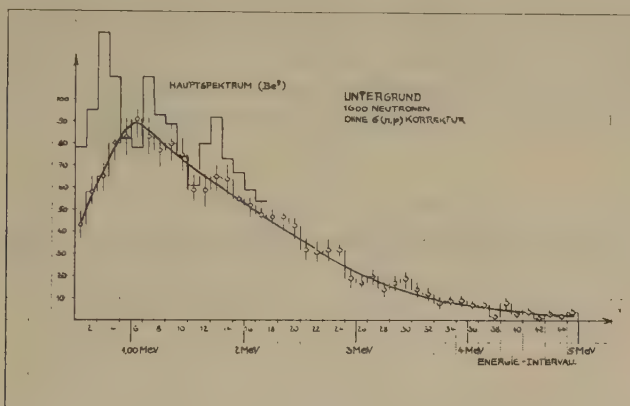


Fig. 2.

Werten koinzidieren, berechtigt zu der Annahme, dass die Reaktion über die angeregten Zustände von Be^9 verläuft.

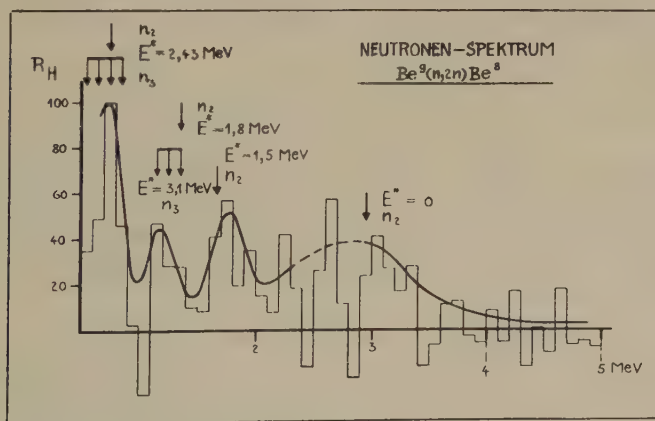


Fig. 3.

Es wurde ferner auf Grund der Spurenintensitäten der differentielle Querschnitt der Reaktion: $\text{Be}^9(n, 2n)\text{Be}^8$ für $\varphi = 90^\circ$ bei einer Neutronenenergie von 3,7 MeV ermittelt. Er ergab sich zu:

$$\sigma_{\text{Diff}}(90^\circ) = (39 \pm 8) \text{ mb/sterad.}$$

Es ist interessant, diesen Wert mit dem Resultat einer Messung von J. M. FOWLER et al. *) zu vergleichen. Bei diesem Experiment wurden die Neutronen mit zwei in Koinzidenz arbeitenden Scintillationszählern registriert. Es gaben also nur diejenigen Neutronen einen Impuls, die aus einer $(n, 2n)$ -Reaktion stammten, d. h. man erhielt direkt den $(n, 2n)$ -Querschnitt. Es ergab sich für die unserer Anordnung entsprechenden Einstellungen im Mittel ein Wert von (27 ± 6) mb/sterad. Unser Wert stimmt demnach innerhalb der angegebenen Fehlerschranken mit dieser Messung überein.

Paarproduktion durch γ -Quanten im Feld des Elektrons

VON CH. FREI, H. STAUB UND H. WINKLER (Zürich, Universität).

Erscheint demnächst ausführlich in den *Helv. Phys. Acta*.

Paarerzeugung durch schnelle Protonen

VON W. E. STEPHENS UND H. H. STAUB (Universität Zürich).

Der Wirkungsquerschnitt für Paarproduktion im Coulombfeld des Kernes durch energiereiche Protonen wurde von HEITLER und NORDHEIM¹⁾ berechnet:

$$\sigma = \left(\frac{r_0}{137}\right)^2 \cdot \frac{(m_0 c^2)^2}{M_0 c^2 T_0} Z^2 \left(1 - \frac{Z}{M}\right)^2$$

dabei ist r_0 der Elektronenradius, m_0 die Ruhemasse des Elektrons, M_0 , T_0 bedeuten Masse und kinetische Energie des einfallenden Protons, M , Z Masse und Ladung des Targetkerns. Für Protonen von 1, 5 MeV auf Tantal, berechnet sich der Wirkungsquerschnitt zu ungefähr $1,5 \times 10^{-30} \text{ cm}^2$.

Eine Untersuchung für diese Positronenerzeugung wurde unternommen, indem eine dicke Tantaltarget mit 20 μ Amp. Protonen mit einer Energie bis zu 1,5 MeV bestrahlt wurde. Die Annihilationsstrahlung der Positronen wurde durch Koinzidenzmessung in zwei NaI-Kristallen registriert, deren Kanäle auf 511 KeV eingestellt waren. Nach Korrektur für die Positronenaktivität (besonders N^{13} von $\text{C}^{12}(\text{p}, \gamma)$ und F^{17} von $\text{O}^{16}(\text{p}, \gamma)$) sowie Reduktion der prompten Positronenerzeugung (besonders infolge von Fluorverunreinigung

*) J. M. FOWLER, private Mitteilung.

durch $F^{19}(p, \alpha) O^{16*} \beta +$), ergibt sich, dass die beobachtete Positronenerzeugung, falls sie durch den beschriebenen Mechanismus zustande kommt, sicher einen Wirkungsquerschnitt hat, der bei $E_p = 1,5 \text{ MeV}$ kleiner ist als $2 \times 10^{-32} \text{ cm}^2$.

Literatur.

¹⁾ W. HEITLER und L. NORDHEIM, Journal de Physique et Radium **5**, 449 (1934).

Richtungskorrelationsmessungen an Eu^{152}

von P. DEBRUNNER und W. KÜNDIG (Physikalisches Institut der ETH., Zürich).

Erscheint demnächst in den Helv. Phys. Acta.

Nachweis der Paritätsverletzung durch β - γ -Polarisationskorrelation an Co^{60}

von P. DEBRUNNER und W. KÜNDIG (Physikalisches Institut der ETH., Zürich).

LEE und YANG¹⁾ haben zur Prüfung ihrer Hypothese der Nicht-erhaltung der Parität beim β -Zerfall verschiedene Experimente vorgeschlagen. Nachdem diese nun eindeutig zugunsten der Nicht-erhaltung entschieden haben²⁾³⁾⁴⁾, haben wir versucht, durch die Messung der β - γ Polarisationskorrelation an Co^{60} Aussagen über die Kopplungskonstanten C_T und C_T' zu erhalten.

Beim Zerfall des $5,2 \text{ y } \text{Co}^{60}$ ⁵⁾ handelt es sich um einen Gamow-Teller-Übergang $5^+ \rightarrow 4^+$, gefolgt von zwei reinen E2-Übergängen $4^+ \rightarrow 2^+$, $\gamma_1 = 1,17 \text{ MeV}$ und $2^+ \rightarrow 0^+$, $\gamma_2 = 1,33 \text{ MeV}$. Nach ALDER, STECH und WINTHER⁶⁾ gilt für beide Kaskaden $\beta - \gamma_1$ und $\beta - \gamma_2$

$$W(\Theta, \tau) = \frac{1}{4} \left| \int \beta \vec{\sigma} \right|^2 \left\{ |C_T|^2 + |C_T'|^2 + \tau \frac{1}{3} (C_T C_T^{**} + C_T^* C_T') \frac{p}{E} \cos \Theta \right\}$$

$\tau = +1$ bzw. $\tau = -1$ für rechts bzw. links zirkuläre Polarisation. Man definiert als Polarisationsgrad P die Grösse

$$P = \frac{W(\Theta, +1) - W(\Theta, -1)}{W(\Theta, +1) + W(\Theta, -1)} = \alpha \frac{p}{E} \cos \Theta; \quad \alpha = \frac{1}{3} \frac{C_T C_T^{**} + C_T^* C_T'}{|C_T|^2 + |C_T'|^2}$$

Speziell gilt für die Zweikomponententheorie⁷⁾⁸⁾

$$C_x = \pm C_x' \quad \alpha = -1/3.$$

Zum Nachweis der zirkularen Polarisation der γ -Quanten verwendet man die Compton-Streuung an polarisierten Elektronen in magnetisiertem Eisen⁹). Das Verhältnis des polarisationsabhängigen zum polarisationsunabhängigen Streuquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)_{\text{pol.}} / (d\sigma/d\Omega)_0$ wurde nach LIPPS und TOLHOEK¹⁰) berechnet. Das „Armo“-Eisen, das wir als Streukörper verwendeten, besitzt eine Sättigungsmagnetisierung von 21,35 Kilogauss, d. h. es werden $n_{\text{pol}}/n_0 = 8,3\%$ der Elektronen polarisiert.

Der elektronische Teil der Apparatur bestand je aus einem linearen Verstärker und einem Diskriminator ($E_\beta \geq 115$ KeV, $E_\gamma \geq 300$ KeV) und aus der Koinzidenzstufe von $0,25 \mu\text{sec}$ Auflösungszeit.

PARITÄTSEXPERIMENT Co^{60}

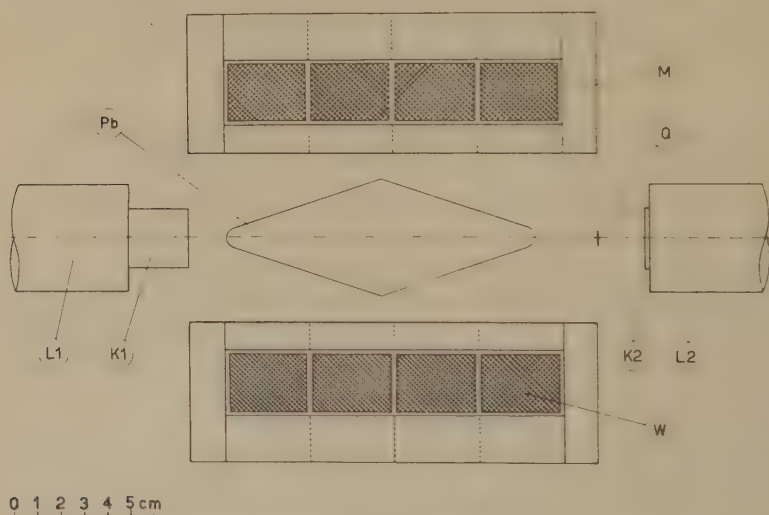


Fig. 1.

Längsschnitt der rotationssymmetrischen Anordnung.

Q Quelle, K1 $1'' \times 1'' \varnothing$ NaJ, K2 $1,7 \text{ mm} \times 1'' \varnothing$ Anthracen, L1, L2 Lichtleiter, M Magnet, W Wicklung, Pb Bleiabsorber.

Um apparative Schwankungen auszumitteln wurden Messintervalle von je 5 min gebildet mit abwechselnd positivem und negativem Magnetstrom. Bei positivem Strom ist das Magnetfeld gegen den γ -Detektor gerichtet.

Da die γ -Stoßzahl beim Umpolen infolge des Streufeldes um 1% variierte, dividierten wir die Zahl der Koinzidenzen durch die beiden Einzelstoßzahlen. Die so erhaltenen Koinzidenzraten $KR(+)$ und $KR(-)$ bzw. $KR(z)$ (zufällige) sind von den Schwankungen der

Einzelstosszahlen unabhängig. Daraus bekommt man die Messgrösse

$$y_{\text{exp}} = \frac{KR(-) - KR(+)}{\frac{1}{2}(KR(-) + KR(+)) - KR(z)} = (1,52 \pm 0,36) \cdot 10^{-2}$$

bzw. mit Raumwinkelkorrektur

$$y_{\text{kor}} = (1,65 \pm 0,39) \cdot 10^{-2}.$$

Dieser Wert ist zu vergleichen mit dem durch graphische Mittelung über den Raumwinkel und durch Mittelung über die β -Energien gefundenen Wert

$$\begin{aligned} y_{\text{theor}} &= \left\langle 2 P \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\omega} \right)_{\text{pol}} / \left(\frac{d\sigma}{d\omega} \right)_0 \cdot \frac{n_{\text{pol}}}{n_0} \right\rangle \\ &= 2 \alpha \frac{n_{\text{pol}}}{n_0} \left\langle \frac{P}{E} \right\rangle \left\langle \cos \Theta \left(\frac{d\sigma}{d\omega} \right)_{\text{pol}} / \left(\frac{d\sigma}{d\omega} \right)_0 \right\rangle \\ &= -\alpha_{\text{theor}} \cdot 0,048 = 0,016. \end{aligned}$$

Daraus folgt $\alpha_{\text{exp}} = -0,344 \pm 0,09$ in Übereinstimmung mit SCHOPPERS Resultat³⁾ $\alpha = -0,41 \pm 0,07$ und dem Wert, den die Zweikomponententheorie⁷⁾⁸⁾ liefert.

Den Herren Prof. P. SCHERRER, Prof. R. JOST und Dr. CH. ENZ danken wir herzlich für die Anregung und die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur.

- ¹⁾ T. D. LEE und C. N. YANG, Phys. Rev. **104**, 254 (1956).
- ²⁾ C. S. WU, E. AMBLER, R. W. HAYWARD, D. D. HOPPE und R. P. HUDSON, Phys. Rev. **105**, 1413 (1957).
- ³⁾ H. SCHOPPER, Phil. Mag. **2**, 710 (1957).
- ⁴⁾ H. POSTMA, W. J. HUIKAMP, A. R. MIEDEMA, M. J. STEENLAND, H. A. TOLHOEK und C. J. GORTER, Physica **23**, 259 (1957).
- ⁵⁾ O. J. POPPEMA, M. J. STEENLAND, J. A. BEUN und C. J. GORTER, Physica **21**, 233 (1955).
- ⁶⁾ K. ALDER, B. STECH und A. WINTHER, Preprint.
- ⁷⁾ T. D. LEE und C. N. YANG, Phys. Rev. **105**, 1671 (1957).
- ⁸⁾ L. LANDAU, Nucl. Phys. **3**, 127 (1957).
- ⁹⁾ J. C. WHEATLEY, W. J. HUIKAMP, A. N. DIDDENS, M. J. STEENLAND und H. A. TOLHOEK, Physica **21**, 841 (1955).
- ¹⁰⁾ F. W. LIPPS und H. A. TOLHOEK, Physica **20**, 85, 395 (1954).

Über die Spin-Bahn-Kopplung

von K. BLEULER (Neuchâtel, Universität).

Erscheint demnächst in den Helv. Phys. Acta.

(γ, np) -Prozesse am Mo^{92} und Zn^{66}

von A. EL SIOUFI, P. ERDÖS und P. STOLL (ETH., Zürich).

Bei Kernphotoprozessen, bei denen zwei oder mehrere Teilchen emittiert werden, ist es naheliegend, für die theoretische Berechnung der rel. Wirkungsquerschnitte die statistische Theorie beizuziehen. COHEN und NEWMAN¹⁾ haben anderseits überraschend gezeigt, dass bei Protoneneinfangsprozessen an einigen Kernen von Ti bis As die (p, pn) -Querschnitte wesentlich grösser als diejenigen der $(p, 2n)$ -Reaktionen sind. Die Berücksichtigung verschiedener Niveaudichten bei $g-g$ - und $u-u$ -Kernen sowie die Annahme einer inelastischen Streuung der einfallenden Protonen mit Neutronenzerfall des angeregten Zwischenkerns vermögen die Diskrepanz nicht völlig zu beseitigen. Der bei Aktivitätsmessungen nicht zu trennende Anteil der (p, d) -Reaktion soll sehr klein¹⁾ sein. Um die verschiedenen Argumente abzuklären, wurden die W. Q. der fraglichen Mehrteilchenreaktionen an den Kernen Zn^{66} und Mo^{92}

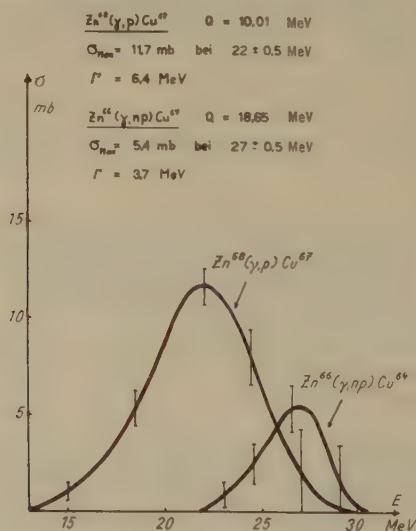


Fig. 1.

Wirkungsquerschnittsverlauf der Reaktionen $\text{Zn}^{66}(\gamma, np)\text{Cu}^{64}$ und $\text{Zn}^{68}(\gamma, p)\text{Cu}^{67}$ mit Gammaanregung gemessen. Ältere Messungen²⁾³⁾ des integrierten Querschnittes der $\text{Zn}^{66}(\gamma, np)\text{Cu}^{66}$ und $\text{Mo}^{92}(\gamma, np)\text{Nb}^{90}$ mit Hilfe eines 70 MeV Synchrotrons geben Werte, die analog wie die (p, pn) -Reaktionen nicht mit der stat. Theorie erklärt werden können.

Chemisch reines Zn- resp. Mo-Pulver wurde mit mehreren 15μ dicken Cu-Monitorfolien zusammen am 32 MeV Betatron bestrahlt.

Nach der chemischen Abtrennung (trägerlose Präparate) von Cu bzw. Nb wird die Aktivität des Restkernes gemessen. Die auf Rückstreuung und Absorption korrigierten Ausbeuten werden mit denjenigen der Cu-Folien ($\text{Cu}^{65}(\gamma, n)\text{Cu}^{66}$) verglichen.

$$\int_0^{32\text{MeV}} \sigma dE = 0,98 \text{ MeV barn}^4).$$

Das W. Q.-Verhältnis $\sigma_{\text{Cu}^{65}(\gamma, n)}/\sigma_{\text{Zn}^{66}(\gamma, np)}$ lässt sich besonders genau bestimmen, da die Endkerne Cu^{66} identisch sind und daher die Fehler, die aus der ungenauen Kenntnis des Zerfallschemas, Rückstreuung und Absorption herrühren könnten, wegfallen. Mit Hilfe der Photon-Differenzenmethode ist eine Anregungskurve der $\text{Zn}^{66}(\gamma, np)$ -Reaktion aufgenommen worden.

Die bedeutende Störaktivität der $\text{Zn}^{66}(n, p)$ -Reaktion wird abgezogen. (Bestimmung durch Bestrahlungen unter der Schwellenenergie der (γ, np) -Reaktion.)

Tabelle 1.
Zusammenstellung der gem. W. Q.

Reaktion	Q-Wert MeV	MeV barn	Verhältnis der Querschnitte
$\text{Zn}^{66}(\gamma, np)\text{Cu}^{64*})$	18,65	0,02	$\frac{\sigma \text{Zn}^{68}(\gamma, p)}{\sigma \text{Zn}^{66}(\gamma, np)} = 3,6 \pm 0,5$
$\text{Zn}^{68}(\gamma, p)\text{Cu}^{67**})^5)$	10,01	0,08	
$\text{Zn}^{64}(\gamma, 2n)\text{Zn}^{62}$	20,82	0,08	$\frac{\sigma \text{Zn}^{66}(\gamma, np)}{\sigma \text{Zn}^{64}(\gamma, 2n)} = 0,25$
$\text{Mo}^{92}(\gamma, np)\text{Nb}^{90}$	19,5	0,02	
$\text{Mo}^{98}(\gamma, p)\text{Nb}^{97}$		0,09	$\frac{\sigma \text{Mo}^{98}(\gamma, p)}{\sigma \text{Mo}^{92}(\gamma, np)} = 4,5$
*) σ_{max} : 5,3 mb bei $E_\gamma = 27 \pm 0,5 \text{ MeV}$ $\Gamma = 3,7 \text{ MeV}$.			
**) σ_{max} : 11,5 mb bei $E_\gamma = 22 \pm 0,5 \text{ MeV}$ $\Gamma = 6,4 \text{ MeV}$.			

Die (γ, np) -Querschnitte sind kleiner als diejenigen der $(\gamma, 2n)$ -Reaktionen, wie es nach dem statistischen Modell unter Berücksichtigung der Gammaabsorptionskurven zu erwarten ist. Die bei den (p, pn) -Prozessen am Zn^{66} gefundenen Abweichungen hängen demnach mit dem Protoneneinfang zusammen.

Literatur.

- ¹⁾ B. L. COHEN, E. NEWMAN, Phys. Rev. **99**, 718 (1955).
- ²⁾ L. S. EDWARDS, F. A. MACMILLAN, Phys. Rev. **87**, 377 (1952).
- ³⁾ R. SAGANE, Phys. Rev. **85**, 926 (1952).
- ⁴⁾ A. I. BERMAN, K. L. BROWN, Phys. Rev. **96**, 83 (1954).
- ⁵⁾ Zerfallsschema Cu^{67} : W. BEUSCH, P. ERDÖS, D. MAEDER und P. STOLL. Helv. Phys. Acta **30**, 268 (1957).

Der (γ , α)-Prozess an Thallium

von A. EL SIOUFI, P. ERDÖS und P. STOLL (ETH., Zürich).

Unter den Kernphotoeffekten zeichnen sich die (γ , α)-Reaktionen durch sehr kleine Wirkungsquerschnitte aus. Der Vergleich der Anzahl emittierter Teilchen y pro Mol Substanz und pro Röntgen Bremsstrahlung von 32 MeV Grenzenergie ergibt für die Elemente mit hohen Kernladungszahlen die folgenden Verhältnisse:

$$y(\text{Alpha})/y(\text{Proton})/y(\text{Neutron}) = 1:10^2:10^5$$

Nachdem die Anregungskurven der Reaktionen $\text{Cu}^{65}(\gamma, \alpha)\text{Co}^{61}$ und $\text{Rb}^{87}(\gamma, \alpha)\text{Br}^{83}$ bekannt sind^{1) 2)} haben wir mit Hilfe eines 32-MeV-Betatröns die Anregungskurven der Reaktionen $\text{Tl}^{205}(\gamma, \alpha)\text{Au}^{201}$ und $\text{Tl}^{205}(\gamma, n\alpha)\text{Au}^{200}$ untersucht. Es wurde die Aktivität des durch Gammabestrahlung erzeugten und chemisch abgetrennten Goldes gemessen. Es zeigte sich, dass der (γ , α)-Prozess an Thallium einen resonanzartigen Wirkungsquerschnittsverlauf aufweist. Ein solcher Verlauf ist nicht von vorneherein zu erwarten, da der Einfangsquerschnitt für Gammastrahlen in diesem Energiebereich einen monotonen Verlauf hat. Der Einsatz des (γ , $n\alpha$)-Prozesses kann für den Abfall des (γ , α)-Querschnittes bei höheren Photonenenergien verantwortlich sein. Tabelle 1 zeigt die Charakteristika der bekannten (γ , α)-Anregungskurven. Bemerkenswert ist, dass der maximale Wirkungsquerschnitt für Thallium nicht kleiner ist, als derjenige von Rubidium.

Tabelle 1.

Charakteristische Daten bekannter (γ , α)-Anregungskurven.

E_0 : Einsatzenergie. E_{max} : Gammaenergie beim Wirkungsquerschnittsmaximum in MeV. σ_{max} : Maximaler Wirkungsquerschnitt in Mikrobarns.

	E_0 MeV	E_{max} MeV	σ_{max} μb
Cu ⁶⁵	13	21	1500
Rb ⁸⁷	15	22	100
Tl ²⁰⁵	20	26	100

Literatur.

- ¹⁾ R. N. H. HASLAM, H. M. SKARSGARD, Phys. Rev. **81**, 479 (1951).
- ²⁾ HASLAM, SMITH und TAYLOR, Phys. Rev. **84**, 840 (1951).

Spin und magnetisches Moment von Zr^{91} ¹⁾

von E. BRUN, J. OESER und H. H. STAUB (Universität Zürich).

Mit einem Blochschen Kerninduktions-Spektrometer von grosser Empfindlichkeit konnte das Kerninduktionssignal von Zr^{91} in einer 0,7 molaren Lösung von $(\text{NH}_4)_2 \text{ZrF}_6$ in D_2O ohne paramagnetische Zusätze empfangen und für das Verhältnis der Resonanzfrequenzen der magnetischen Momente von Zr^{91} und D^2 bei demselben Magnetfeld der Wert

$$\nu(\text{Zr}^{91})/\nu(\text{D}^2) = 0,60557 \pm 0,00001$$

gemessen werden. Aus einem Vergleich der Signale von Zr^{91} und O^{17} ergab sich ein negatives Vorzeichen für das magnetische Moment von Zr^{91} ; sein Spin wurde aus dem Verhältnis der Signalgrössen von Zr^{91} und Cl^{35} in wässrigen Lösungen mit wohldefinierter Molarität und bei optimaler Modulationsamplitude zu $I(\text{Zr}^{91}) = 5/2$ bestimmt, was mit dem aus optischen Hyperfeinstrukturuntersuchungen an ZrI von ARROE und MACK²⁾ erhaltenen Wert übereinstimmt. Damit ergibt sich als diamagnetisch unkorrigiertes magnetisches Moment des Zr^{91} in Einheiten des Kernmagnetons $\mu(\text{Zr}^{91}) = -1,29802 \pm 0,00002$ n. m., innerhalb der Fehlergrenzen derselbe Wert, wie ihn SUWA³⁾ aus der optischen Hyperfeinstruktur erhielt: $\mu(\text{Zr}^{91}) = -1,3 \pm 0,3$ n. m. Der von MURAKAWA⁴⁾ bestimmte Wert $\mu(\text{Zr}^{91}) = -1,9 \pm 0,2$ n. m. liegt hingegen weit ausserhalb der Fehlergrenzen. Die ziemlich kurze Relaxationszeit $T_1 = 10^{-4} \div 10^{-3}$ sec zeigt, dass Zr^{91} ein beachtliches elektrisches Quadrupolmoment besitzen muss.

Literatur.

- 1) E. BRUN, J. OESER und H. H. STAUB, Phys. Rev. **105**, 1929 (1957).
- 2) H. ARROE and J. E. MACK, Phys. Rev. **76**, 873 (1941).
- 3) S. SUWA, J. Phys. Soc. (Japan) **8**, 734 (1953).
- 4) K. MURAKAWA, Phys. Rev. **100**, 1369 (1955).

Fortschritte mit der Gasblasenkammer

von B. HAHN (Fribourg, Universität).

Eine ausführliche Arbeit wird später erscheinen.

Reine und thalliumaktivierte CsJ-Szintillatoren

von H. KNOEFFEL, E. LOEFFE und P. STOLL (ETH., Zürich).

Eine ausführliche Arbeit erscheint demnächst in der Helv. Phys. Acta.

Über den Zerfall von Cu^{67}

von W. BEUSCH, P. ERDÖS, D. MAEDER und P. STOLL (ETH., Zürich).

Bei der Bestimmung der Wirkungsquerschnitte der (γ, np) -Reaktion an Mo^{92} und Zn^{66} ¹⁾ ergab sich die Gelegenheit, eine Unsicherheit im Zerfallsschema des Cu^{67} abzuklären. Frühere spektroskopische Messungen²⁾³⁾ konnten einen Betazerfall auf das 388-keV-Niveau nicht mit Sicherheit nachweisen, z. T. deshalb, weil nach dem Herstellungsprozess Verunreinigungen von Ga^{67} nicht ganz ausgeschlossen waren.

Das von uns verwendete Präparat entstand durch die Reaktion $\text{Zn}^{68}(\gamma, p)\text{Cu}^{67}$. Es wurden jeweils 20 g chemisch reines Zink, worin Zn^{68} zu 18% vorkommt, im Betatron des Kantonsspitals Zürich bei $E_{\text{max}} = 31$ MeV 12 Stunden bestrahlt und daraus das radioaktive Kupfer chemisch abgetrennt. Die Isotope Cu^{67} und Cu^{64} konnten an Hand der γ -Energien und der Halbwertszeiten von 59,

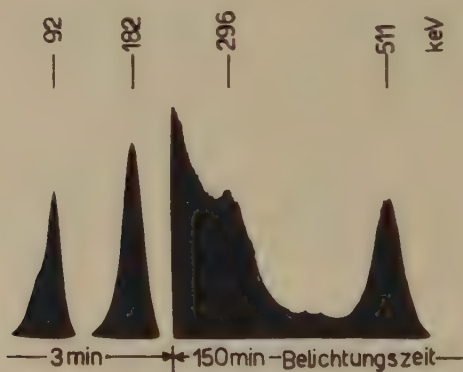


Fig. 1.

γ -Spektrum von $\text{Cu}^{67} + \text{Cu}^{64}$.

Spitze des Untergrundes beim Belichtungssprung durch Streulicht vorgetäuscht, bzw. 12,8 Stunden einwandfrei nachgewiesen werden. Die Produktion von Isotopen höherer Kernladungszahl als Zn, insbesondere Ga^{67} , ist ausgeschlossen.

Als Detektor für die γ -Quanten wurde ein NaJ-Kristall von je 38 mm Durchmesser und Länge verwendet. Das Impulsspektrum wurde mit einem Spektrographen mit photographischer Registrierung aufgenommen (Fig. 1). Die Grenzen von 5 Zählkanälen waren so zwischen die Linien eingestellt, dass in jedem Kanal im wesentlichen die zu *einer* Linie gehörenden Impulse erfasst wurden. Die Auswertung ergab folgende relative Intensitäten: 90 und 92 keV

(nicht aufgelöst): 56 ± 4 , 182 keV: 100, 296 keV: $1,4 \pm 0,3$, 388 keV als Andeutung. Die 511-keV-Linie ist dem Cu^{64} zuzuordnen; ihre Halbwertszeit von 12,8 Stunden wurde identifiziert.

Verwendet man für die weitere Auswertung das Niveauschema des Zn^{67} (Fig. 2), das aus dem Zerfall von Ga^{67} sehr gut bekannt ist⁴⁾, so findet man ein Verzweigungsverhältnis von $(0,64 \pm 0,2) \%$

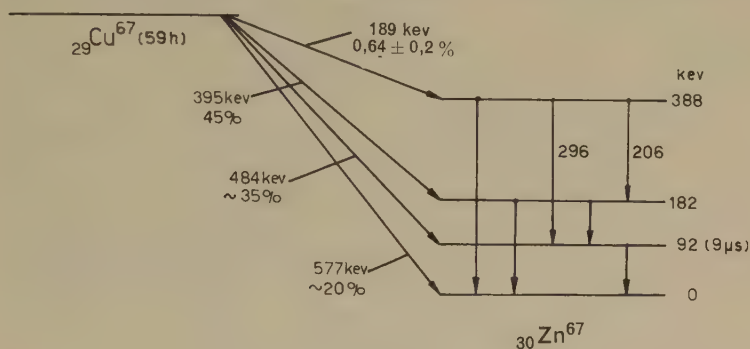


Fig. 2.
Zerfallsschema des Cu^{67} .

für den Betazerfall auf das 388-keV-Niveau und, nach Berücksichtigung der Konversion, Übereinstimmung der übrigen Intensitätsverhältnisse mit den Angaben von EASTERDAY³⁾. Für den erwähnten Betazerfall berechnet man $\log ft = 6,2$.

Bei Anregung des 388-keV-Niveaus in Zn^{67} müsste man prompte Koinzidenzen zwischen γ -Quanten von 206 und 182 keV, 206 und 90 keV, und verzögerte Koinzidenzen zwischen 296 und 92 keV finden (Fig. 2). Sie wurden tatsächlich gefunden und die relativen Intensitäten entsprechen innerhalb des statistischen Fehlers dem Schema⁴⁾.

Literatur.

- ¹⁾ A. EL SIOUFI, P. ERDÖS und P. STOLL, *Helv. Phys. Acta.* **30**, 264 (1957).
- ²⁾ R. H. NUSSBAUM, A. H. WAPSTRA und N. F. VERSTER, *Physica* **19**, 131 (1953).
- ³⁾ H. T. EASTERDAY, *Phys. Rev.* **91**, 653 (1953).
- ⁴⁾ L. H. RIETJENS und H. J. VAN DEN BOLD, *Physica* **21**, 701 (1955).

Die Zerfallsschemata von $\text{Hg} - \text{Au}^{195}$ und $\text{Hg} - \text{Au}^{193}$

von J. BRUNNER, J. HALTER und CH. PERDRISAT (ETH., Zürich).

In einer früheren Arbeit¹⁾ sind Energien und β -Konversionsintensitäten neu gefundener γ -Übergänge in den Zerfällen von Hg^{195} und Hg^{193} zusammengestellt. Zur Einordnung dieser und anderer bisher

noch nicht zugeordneter γ -Linien in die Zerfallsschemata²⁾³⁾ führten wir mit dem Linsenspektrometer β - β - und β - γ -Koinzidenzmessungen aus. Das Resultat dieser Messungen, das Niveauschema von Au^{195} und eine Erweiterung desjenigen von Au^{193} , ist in den Fig. 1 und 2 dargestellt. Der Niveaufbau in den beiden Isotopen zeigt eine weitgehende Analogie in dem Teil des Spektrums, der vom Isomer

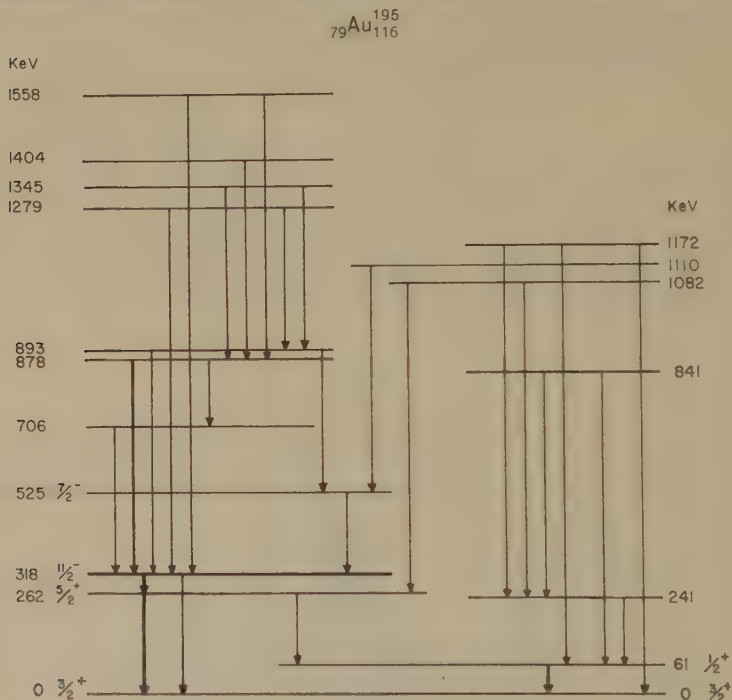


Fig. 1.

Niveauschema von Au^{195} .

Links aufgeführte Energien bedeuten Niveaux, die vom Isomer in Hg^{195} aus angeregt werden; rechts aufgeführte solche vom Grundzustand her.

des Hg angeregt wird. Aus den Koinzidenzmessungen lässt sich auf einen ähnlichen Aufbau auch im Zweig des Spektrums, der auf den Grundzustand des Hg folgt, schliessen, doch ist beim Au^{193} die Intensität der hochenergetischen Linien so schwach, dass eine eindeutige Energiebestimmung bisher nicht möglich war.

Eine Wiederholung der in ¹⁾ erwähnten Messung der Positronen von Hg^{193} ergab in Bestätigung der Stockholmer Messungen ein dreifaches Positronenspektrum mit den Grenzenenergien $2,22 \pm 0,05$ MeV, $1,17 \pm 0,03$ MeV und $\sim 0,42$ MeV. Die Halbwertszeiten lassen darauf schliessen, dass das oberste Spektrum zum Übergang

$\text{Au}^{192} - \text{Pt}^{192}$ 4) gehört, während das mittlere dem Übergang $\text{Hg}^{193\text{m}} - \text{Au}^{193\text{m}}$ zuzuordnen ist. Das unterste Spektrum lässt sich als Superposition der Übergänge vom Isomer in Hg^{193} zu den verschiedenen höher angeregten Niveaux in Au^{193} erklären.

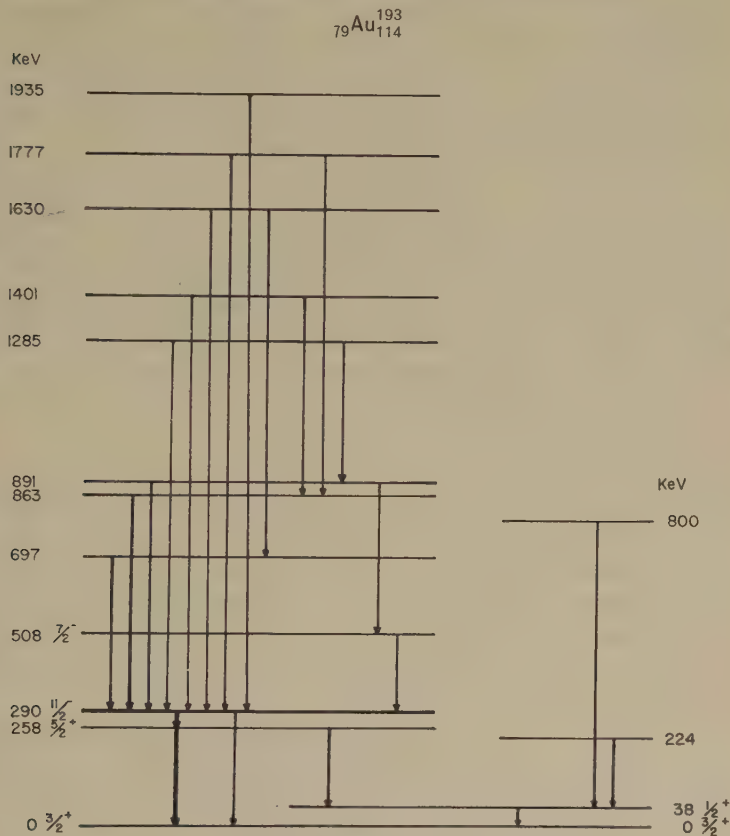


Fig. 2.
Niveauschema von Au^{193} .

Eine ausführliche zusammenfassende Arbeit soll nach Abschluss der Auswertungen in den *Helv. Phys. Acta* erscheinen.

Literatur.

- ¹⁾ J. BRUNNER, J. HALTER und H. J. LEISI, *Helv. Phys. Acta* **29**, 237 (1956).
- ²⁾ R. JOLY, J. BRUNNER, J. HALTER und O. HUBER, *Helv. Phys. Acta* **28**, 405 (1955).
- ³⁾ L. P. GILLON, K. GOPALAKRISHNAN, A. DE-SHALIT und J. W. MIHELICH, *Phys. Rev.* **93**, 124 (1954).
- ⁴⁾ G. WILKINSON, *Phys. Rev.* **75**, 1019 (1949).

Zum Zerfallsschema des AcX (Ra^{223})

von H. PAUL und H. WARHANEK

(Institut für Radiumforschung und Kernphysik, Wien).

Es wurden mit Hilfe eines Koinzidenzszintillationsspektrometers¹⁾ die Strahlungen des AcX untersucht. Zunächst wurde mit einem NaJ-Kristall das Gammaspektrum des AcX im Gleichgewicht mit allen Folgeprodukten gemessen. Dabei erhält man unter Berücksichtigung der Nichtlinearität des Kristalls die in Tabelle 1 angeführten Energiewerte (Genauigkeit: ± 3 keV). Subtrahiert man von diesem Spektrum nach Normalisierung mit Hilfe der 828-keV-Linie des AcB das Gammaspektrum des aktiven Niederschlages (AcB und Folgeprodukte), so bleibt das Spektrum von $\text{AcX} \div \text{An}$ übrig (da AcA vermutlich keine Gammastrahlung emittiert). Durch Vergleich mit der Intensität der 354-keV-Linie des $\text{AcC}^{(3)}$ ergeben sich die Intensitäten in Spalten 2 und 3 von Tabelle 1. Dabei wurde die Aufteilung der 268-keV-Linie in ihre AcX- und An-Anteile aus α - γ -Koinzidenzmessungen entnommen.

Es wurde auch das Gamma-Spektrum in Koinzidenz mit der Alpha-Strahlung des AcX (unter Ausschluss der Folgeprodukte) gemessen; als Alpha-Detektor diente ein KJ(Tl)-Spaltstück mit 0,4 MeV Halbwertsbreite. Die so erhaltenen Gamma-Intensitäten sind in der letzten Spalte der Tabelle 1 angeführt. Die von BAYMAN und ROSS²⁾ in Photoplatten gemessenen Intensitäten stimmen mit unseren innerhalb eines Faktors 2 überein, sind aber durchwegs kleiner als unsere Werte.

Der Vergleich des Alpha-Einzelspektrums mit dem in Koinzidenz mit der Gamma-Strahlung von 268 keV gemessenen Alpha-Spektrum ergibt, dass die 268-keV-Linie des AcX einer Alpha-Strahlung von $5,60 \pm 0,02$ MeV folgt (wenn man die Energie der intensivsten Alpha-Linie nach ROSENBLUM mit 5,704 MeV annimmt). Damit ist bewiesen, dass diese Gamma-Strahlung auf die in Fig. 1 (Zerfallsschema „a“ nach BAYMAN und ROSS²⁾) mit 24% bezeichnete Alpha-Linie von 5,592 MeV folgt; ausserdem ist damit die Existenz des tiefsten Zustandes in Fig. 1 bestätigt, der direkt durch eine nur von ROSENBLUM gefundene „schwache“ Alpha-Linie erreicht wird. Dieselbe Messmethode, auf die 330-keV-Gamma-Strahlung angewendet, ergab ebenfalls Übereinstimmung mit dem Zerfallsschema Fig. 1, allerdings nur mit einer Messgenauigkeit von 0,1 MeV.

Aus der Summe aller gemessenen elektromagnetischen Intensitäten (Tabelle 1) folgt, dass der tiefste Zustand in Fig. 1 entweder

Tabelle 1.

Energie (keV)	Gamma-Intensität (pro Zerfall)		
	γ -Einzelspektrum		α - γ Koinzidenzspektrum
84 (Röntgen)	0,53 (AcX)	0,06 (An usw.)	~0,5 (AcX)
148	0,12 (AcX)		0,15 (AcX)
(180—210)			<0,01 (AcX)
268	0,15 (AcX)	0,11 (An)	0,15 (AcX)
330	0,09 (AcX)		0,063 (AcX)
354		0,144 (AcC)	
395		0,10 (An)	
828		0,05 (AcB)	
Summe	0,89		~0,9

selbst der Grundzustand ist oder höchstens 20—30 keV über dem Grundzustand liegt, wie an anderer Stelle näher ausgeführt wird⁴⁾.

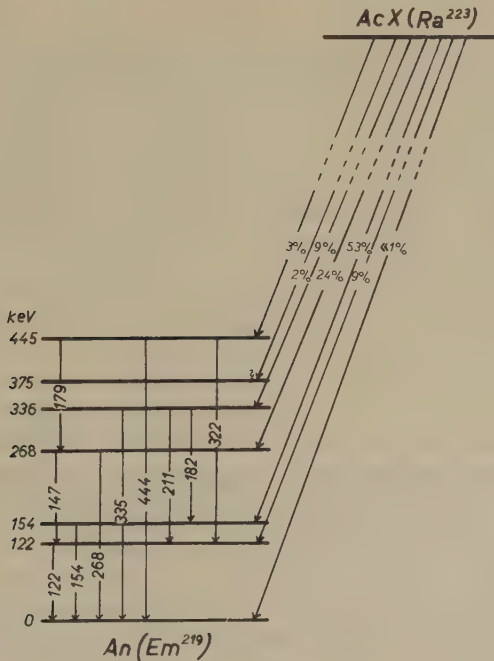


Fig. 1.

Es wurden schliesslich $\gamma - \gamma$ -Koinzidenzen zwischen dem nieder-energetischen Anteil des komplexen Maximums bei 148 keV und Linien von 120, 186 und 239 keV gefunden; doch könnten diese z. T. auch dem Übergang $An \rightarrow AcA$ zugehören.

Literatur.

- 1) P. WEINZIERL, R. PATZELT und H. WARHANEK, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **165**, 169 (1956).
- 2) B. F. BAYMAN and M. A. S. ROSS, Proc. Phys. Soc. A **68**, 110 (1955).
- 3) J. TEILLAC, P. FALK-VAIRANT und C. VICTOR, Comptes Rendues **234**, 1051 (1952).
- 4) H. PAUL, Anzeiger d. Wiener Akad. d. Wiss. (in Vorbereitung).

Massenspektrometrischer Nachweis von Hf^{176} als Zerfallsprodukt von Lu^{176}

von P. EBERHARDT und P. SIGNER (Physikalisches Institut der Universität Bern).
von W. HERR und E. MERZ (Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz).

Eine ausführliche Beschreibung der Arbeit erscheint demnächst in der Zeitschrift für Naturforschung.

**Messungen von Tritium, He^3 und Λ^{38} in Steinmeteoriten
und Strahlungsalter von Meteoriten**

von F. BEGEMANN (Enrico Fermi Institute for Nuclear Studies.
The University of Chicago, Chicago (Illinois) USA.).
von J. GEISS (Enrico Fermi Institute for Nuclear Studies.

The University of Chicago und Physikalisches Institut der Universität Bern).
von D. C. HESS (Argonne National Laboratory, Lemont (Illinois) USA.).

Eine ausführliche Beschreibung der Arbeit erscheint demnächst in der Physical Review und in den Geochimica et Cosmochimica Acta.

**Thermolumineszenz als Mittel zur Untersuchung der Temperatur-
und Strahlungsgeschichte von Mineralien und Gesteinen**

von F. G. HOUTERMANS und H. STAUFFER
(Physikalisches Institut der Universität Bern).

Ionisierende Strahlen sind imstande Elektrontraps in Kristallen anzuregen. Die spontane Rückkehr von Elektronen in den Grundzustand ist in vielen Fällen nur auf dem Umwege über das höher liegende Leitfähigkeitsband möglich. Ist E die Energiedifferenz zwischen dem unteren Rande des Leitfähigkeitsbandes und der Energie des Elektrontraps, so ist die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung des Elektrons in das Leitfähigkeitsband und damit Rückkehr aus diesem in einen tieferen Zustand unter Lichtemission, also

die Leuchtintensität des Phosphors bei der Temperatur T durch einen Boltzmann-Faktor der Form $\exp(-E/kT)$ gegeben. Durch langsames Aufheizen eines Kristalls nach Bestrahlung erhält man eine Leuchtkurve (Glowkurve) der Leuchtintensität des Phosphors in Abhängigkeit der Temperatur, deren Form sich als Funktion des Trap-Spektrums und der Aufheizgeschwindigkeit berechnen lässt. FARRINGTON DANIELS¹⁾ und seine Mitarbeiter haben auf die Bedeutung der Aufnahme von Glowkurven zur Erforschung der Strahlungsgeschichte von natürlichen Mineralien hingewiesen und zahlreiche Glowkurven von künstlich und natürlich bestrahlten Mineralien aufgenommen. Dabei wurden meist Aufheizgeschwindigkeiten von einigen Zehntel °C/sec benutzt. Dabei sind aber, wegen des relativ geringen Gehaltes natürlicher Mineralien an radioaktiven Elementen nur verhältnismässig wenige Stoffe der Messung zugänglich. Es wurde nun in Zusammenarbeit mit Dr. E. JÄGER*)

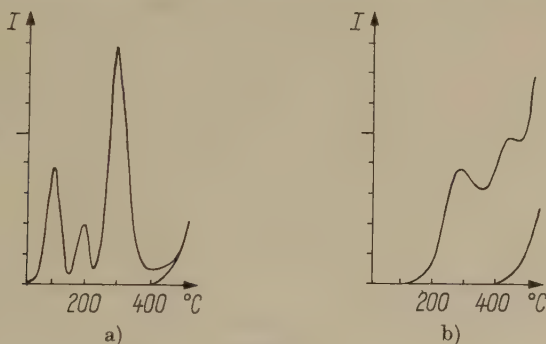


Fig. 1.

Blauer Wölsendorfer-Flusspat.

- a) Glow-Kurve eines ausgeglühten und anschliessend mit $10^3 r$ bestrahlten Präparates.
 b) Natürliche Glow-Kurve, 10mal abgeschwächt gegenüber a).

und Prof. M. SCHÖN**²⁾) sowie Dr. EBERHARDT und Dr. GEISS, eine Methode entwickelt, die es gestattet, auch bei sehr schwacher Thermolumineszenz Glowkurven natürlich oder künstlich bestrahlter Mineralien zu messen. Diese besteht darin, dass das Mineralpulver auf ein geeignet geformtes Blech aufgebracht wird, das durch einen Strom von ca. 50 Amp. im Laufe von etwa 5–10 sec von Zimmertemperatur auf etwa 500° C aufgeheizt wird. Die Leuchtintensität wird durch einen Multiplier nach Gleichstromverstärkung auf die Y-Ablenkplatten eines Kathodenstrahloszillographen ge-

*) Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Bern.

***) Institut für angewandte Physik der Technischen Hochschule München.

geben, dessen X-Ablenkplatten durch den Temperaturanstieg gesteuert werden. Die Glowkurve kann auf diese Weise auf einem Oszillographenrohr direkt photographiert werden, so lange bis das thermische Leuchten die Messung verhindert. Als Beispiel soll die Glowkurve des Wölsendorfer-Flusspats bei natürlicher und künstlicher Anregung gegeben werden (Fig. 1). Die Thermolumineszenz ist dabei für einige Materialien so intensiv, dass sie für Zwecke der Dosimetrie für Strahlungsdosen zwischen 1 r und 100 000 r verwendet werden kann. Dabei besteht bis zu etwa 15 000 r strenge Proportionalität zwischen Strahlungsdosis und Höhe der Maxima der Glowkurve.

Als interessanteste Anwendung dieser Methode hat sich bisher die Messung der Thermolumineszenz an der Silikatphase von Steinmeteoriten erwiesen. Die Figuren 2a und 2b geben die Glowkurven

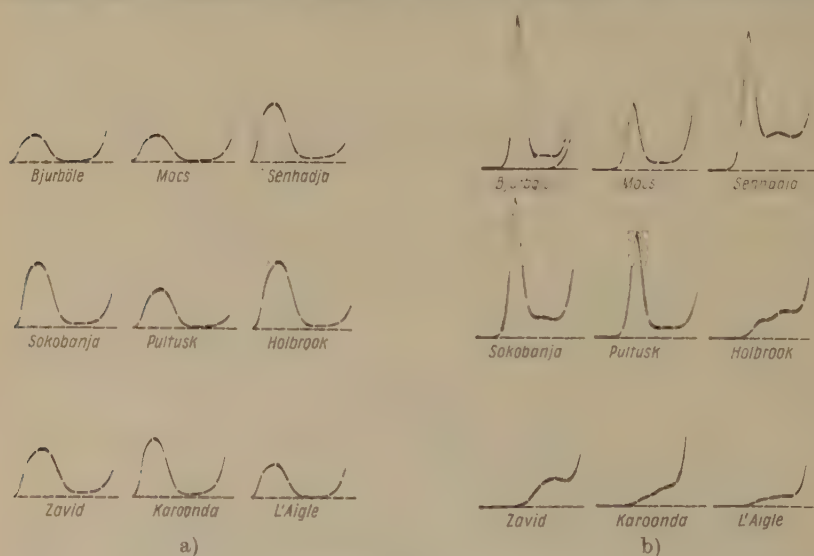


Fig. 2.

Verschiedene Steinmeteoriten.

- a) Glow-Kurven von ausgeglühten und anschliessend mit $3 \cdot 10^4$ r bestrahlten Präparaten.
- b) Natürliche Glow-Kurven.

von einigen Meteoriten-Pulvern wieder, 2a bei künstlicher Anregung, 2b die Glowkurven auf Grund der Bestrahlung, die die Meteoriten, deren eigene Radioaktivität bekanntlich äusserst gering ist, erfahren haben. Die Strahlungsdosis, die ein Meteorit im interplanetarischen Raum durch die kosmische Strahlung erfährt, lässt sich ungefähr abschätzen und ergibt sich zu etwa 0,1–10 r /Jahr bis zu

Tiefen von etwa 200 g/cm^2 unter derjenigen Oberfläche, die der Meteorit vor dem Durchgang durch die Atmosphäre hatte. Auffallend ist, dass die verschiedenen Meteoriten bei künstlicher Anregung ziemlich ähnliche Glowkurven zeigen, wobei freilich Unterschiede in ihrer Empfindlichkeit um Faktoren bis zu 10 auftreten. Die natürlichen Glowkurven zeigen dabei durchaus erhebliche Unterschiede, die auf eine verschiedene Strahlungsgeschichte oder thermische Geschichte hinweisen. Auffallend ist vor allem, dass der Anfang der Glowkurve, der bei künstlicher Bestrahlung auftritt, in der natürlichen Kurve fehlt, da diese Elektron-Traps infolge der Temperaturbedingungen im interplanetarischen Raum nicht angeregt werden können. Aus den natürlichen Glowkurven lassen sich zwei Schlüsse ziehen: 1. in dem höheren Teil der Glowkurve zeigen die Meteoriten Sättigungsanregung, die einer Strahlendosis von etwa $4 \cdot 10^5 r$ entsprechen, also einem Mindestalter der Strahlung von 40000 bis etwa 1 Mio Jahren; 2. es lässt sich eine Maximaltemperatur angeben, die das Meteoritenmaterial im Laufe seiner Strahlungsgeschichte auch nicht für einige Sekunden überschritten haben kann. Dieses liegt bei $T_{\text{max}} \sim 150\text{--}180^\circ \text{C}$. Diese Tatsache ist von Bedeutung für die Beurteilung der Frage, ob der zur Altersbestimmung dienende Gehalt an Argon, Helium und Tritium durch Gasabgabe verfälscht ist³). In einigen Fällen liess sich sogar der Temperaturgradient beim Durchgang des Meteoriten durch die Atmosphäre aus der Änderung der Glowkurve mit der Tiefe unter der heutigen Kruste bestimmen. Hierbei ergab sich, dass beim Durchgang durch die Atmosphäre nur die äussere Kruste abbrennt und die Temperaturwelle während des Falls nicht Zeit hat bis zu einer Tiefe von ca. 15 mm durchzudringen.

Literatur.

- ¹) F. DANIELS, CH. A. BOYD und D. F. SAUNDERS, *Science* 117 (1953), 343 ff. „Thermoluminescence as a Research Tool“.
 - ²) F. G. HOUTERMANS, E. JÄGER, M. SCHÖN und H. STAUFFER: „Messungen der Thermolumineszenz als Mittel zur Untersuchung der thermischen und Strahlungsgeschichte von natürlichen Mineralien und Gesteinen“, *Annalen der Physik* (im Druck).
F. G. HOUTERMANS, „Le applicazioni delle misure di deboli termoluminescenze alla geologia e alla mineralogia“. *Atti del I° Convegno di Geologia Nucleare, Roma 1955*, 9—12.
 - ³) F. BEGEMANN, J. GEISS und D. G. HESS, „The Radiation Age of a Meteorite from Cosmic Ray Produced He^3 and H^3 “. *Phys. Rev.* (im Druck).
J. GEISS und D. C. HESS, „Argon-Potassium Ages and the Isotopic Composition of Argon from Meteorites“. *Astrophys. J.* (im Druck).
-

Multiple Meson Production in the Cosmic Radiation

von E. LOHRMANN (Hochspannungslaboratorium Hechingen (Deutschland)
und Physikalisches Institut der Universität Bern).

Die ausführliche Arbeit wird im *Nuovo Cimento* veröffentlicht.

Summary.

6 jets were selected from about 250 found in cosmic ray plates with the aim to get events representing nucleon-nucleon collisions as closely as possible. Scattering measurements on the shower particles showed that the mean total energy of the mesons in the center of mass system was 0,35 BeV for about 100 BeV primary energy and 0,4 to 1 BeV for primary energies of 1000 BeV and more. A large fraction of the particles has small energies in the c. m. — system, thus favouring the HEISENBERG theory of multiple meson production. No relation between the anisotropy of the angular distribution in the c. m. — system and the inelasticity was found. The inelasticity seems to vary within wide limits.

An analysis of the angular distribution of 6 further jets presumably produced by mesons originating from a primary jet of type $20 + 56 p$ was carried out. The mean energy of these 6 jets was 200 BeV. This energy is compatible with the energy deduced from the development of the soft cascade. The angular distribution in the c. m.-system is isotropic within the limits of error.

Formation des traces de paires d'électrons de haute énergie dans l'émulsion photographique

par R. WEILL, M. GAILLOUD et PH. ROSSELET (Lausanne, EPUL).

Summary. It was found that a three dimensional model of track formation in nuclear emulsion accounts for the ionisation variation observed at the begining of electron pairs of more than 10 Gev. whose energies are measured by relative multiple scattering.

Energies evaluated on the base of dipole effect theory are overestimated 50 to 100 times.

La détermination de l'énergie des paires d'électrons dans l'émulsion nucléaire peut être effectuée soit à partir de la mesure de la diffusion multiple relative, soit à partir de celle de leur angle d'ouverture. La première méthode est souvent inapplicable dans le cas des paires d'énergie supérieure à environ 20 Gev., la longueur disponible étant insuffisante par suite de la multiplication rapide des

tridents qui apparaissent sur les trajectoires initiales. D'autre part la mesure directe de l'angle d'ouverture perd sa signification pour des énergies supérieures à 20 Gev., la composante de l'écartement due à la diffusion multiple devenant supérieure à celle provenant de l'ouverture initiale des trajectoires. Pour les paires de plus de 20 Gev., une mesure relative de leur angle d'ouverture peut être effectuée à partir de la variation de l'ionisation le long de leur trace initiale¹⁾.

La figure ci-contre donne la longueur moyenne de lacunes G^* , relative à celle au plateau, pour 3 paires dont les énergies ont été déterminées par mesure de diffusion multiple relative. En abscisse on

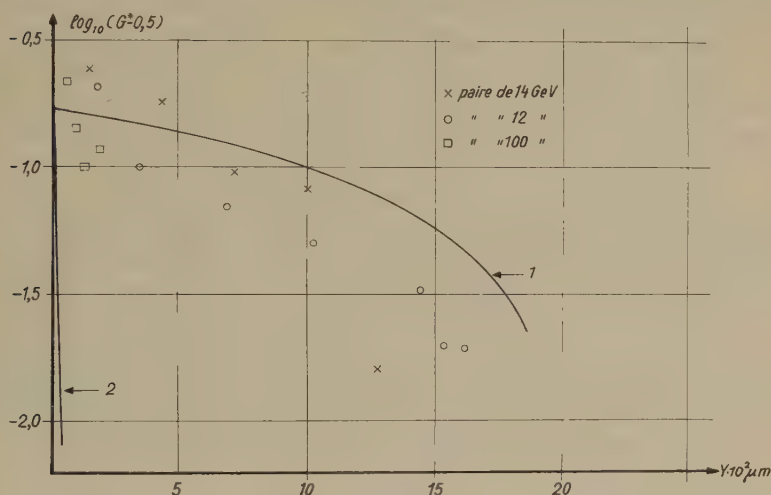


Fig. 1.

Longueur moyenne de lacunes relative au plateau, G^* , en fonction de l'écartement des paires d'électrons $y \mu m$. Valeurs calculées sur la base du modèle tridimensionnel de formation des traces: courbe 1; de l'effet dipôle: courbe 2.

a reporté l'écartement y des trajectoires calculé à partir de la relation de Borsellino. G^* atteint la valeur de 0,5 pour des séparations de 0,2 à 0,3 μm . Les calculs de ČUDAKOV²⁾ sur l'effet dipôle donnent cette même valeur pour une séparation de $6 \cdot 10^{-3} \mu m$, ce qui est incompatible avec nos résultats expérimentaux.

Nous avons cherché à rendre compte de la variation mesurée de l'ionisation à l'aide d'un modèle tridimensionnel de formation des traces, dont le principe est le suivant*):

*) Le calcul détaillé sera publié prochainement.

Les centres des grains sont distribués suivant une loi de Poisson tronquée dans des plans perpendiculaires aux deux trajectoires; ces plans sont répartis, selon une loi du même type, le long des trajectoires. Soit π la probabilité pour un grain touché par un électron d'être rendu développable (π se détermine expérimentalement). y étant la distance des 2 trajectoires, on calcule la probabilité $P_{2d}(\pi, y)$ d'avoir le centre d'un ou deux grains développables dans un même plan, ce qui permet de déduire la longueur moyenne de lacunes en fonction de y (voir courbe 1 de la figure). La courbe 2 donne la variation de G^* d'après les calculs de ČUDAKOV. Les valeurs calculées sur la base du modèle tridimensionnel s'accordent avec les résultats expérimentaux, alors que l'effet dipôle ne permet pas de rendre compte de ceux-ci.

L'énergie des paires d'électrons mesurée soit par diffusion multiple relative soit à partir de l'ionisation est donc correcte. Par contre les déterminations faites sur la base de la théorie de l'effet dipôle conduisent à une surestimation de l'énergie de 50 à 100 fois.

Bibliographie.

- 1) R. WEILL, M. GAILLOUD, Ph. ROSSELET, sous presse au Nuovo Cimento.
- 2) A. E. ČUDAKOV, Comptes Rendus Acad. des Sci., U.R.S.S. **19**, 651 (1955).

Mesures de libres parcours moyens de production directe de paires d'électrons par les électrons de grande énergie. II. Correction pour faux tridents¹⁾

par M. GAILLOUD, R. WEILL et Ph. ROSSELET (Lausanne, EPUL).

Summary. We describe a new method to eliminate the unresolvable „Bremsstrahlung“ pairs. Thus we can determine more precisely than earlier the mean free path for direct pair production by electrons. Disagreement between measured and Bhabha's theoretical values grows with energy.

Poursuivant nos recherches sur la production directe de paires d'électrons par les électrons de grande énergie, nous avons étudié présentement neuf cascades électro-photoniques de plus de 20 GeV, identifiées dans un paquet de 108 émulsions pelées ayant participé au vol du Texas (1955). La classification des trajectoires étudiées d'après l'énergie des électrons a été légèrement modifiée par suite de l'enrichissement de la statistique: les limites des deux classes inférieures restent inchangées: 2 et 8 GeV, 8 et 32 GeV; par contre, celles de la classe supérieure, ont été étendues à 32 GeV et 150 GeV. Un électron ayant l'énergie supérieure d'une classe parcourt en moyenne environ 4 cm dans l'émulsion avant d'atteindre la limite

inférieure de cette classe. Les techniques utilisées pour la mesure de l'énergie des électrons ont été décrites ailleurs (voir article ci-dessus). Une nouvelle méthode de correction pour faux tridents a été établie: nous avons calculé*), sur la base des sections efficaces de rayonnement et de conversion données par BETHE-HEITLER, le nombre moyen ν_{fi} de photons de rayonnement matérialisés sur la trace d'un électron, en fonction de l'énergie E de celui-ci et de la distance qu'il parcourt l_i . La limite admise pour la résolution spatiale d'une paire d'électrons est de $0,2 \mu\text{m}$ dans le plan de l'émulsion et de $0,44 \mu\text{m}$ dans le plan perpendiculaire, en raison de la contraction (facteur de contraction = 2,2 pour nos émulsions Ilford G5). Si N_i est le nombre de tridents (vrais et faux) observés sur le tronçon l_i , le libre parcours moyen de vrais tridents est:

$$\lambda = \frac{\sum_i l_i}{\sum_i (N_i - \nu_{fi})}.$$

Cette méthode évite les inconvénients inhérents à la méthode de KOSHIBA et KAPLON²⁾ utilisée jusqu'ici, qui entraîne à une surestimation de λ par suite de la présence des paires d'électrons produites à partir d'électrons secondaires. Par ailleurs, le calcul approché de KOSHIBA et KAPLON donne des valeurs trop élevées pour la fraction des photons de rayonnement convertis en faux tridents; cette seconde erreur, de l'ordre de 30%, s'ajoute à l'erreur de méthode indiquée auparavant.

Nos valeurs sont consignées dans le tableau suivant:

Energies E	L	N	ν_f	λ_{mes}	λ_{th}
2— 8 GeV	105,0 cm	10	3,6	$5,6 \pm 1,8$	$14 < \lambda < 25$
8— 32 GeV	67,8 cm	18	8,3	$2,4 \pm 0,6$	$8 < \lambda < 14$
32—150 GeV	26,4 cm	19	10,8	$1,1 \pm 0,3$	$5 < \lambda < 8$

ou:

L = longueur totale des trajectoires étudiées, par classe d'énergie.

N = nombre total de tridents, par classe d'énergie.

ν_f = nombre total de faux tridents, par classe d'énergie.

λ_{mes} = valeur mesurée

λ_{th} = valeur calculée par intégration des sections efficaces, sans effet d'écran, données par БЯББН³⁾⁴⁾

du libre parcours moyen de création directe de paires par des électrons de grande énergie dans l'émulsion Ilford G5.

*) Le détail du calcul sera publié prochainement.

λ_{mes} et λ_{th} sont exprimés en longueurs de rayonnement (2,9 cm dans l'émulsion Ilford G5). L'erreur indiquée est calculée pour un intervalle de confiance de 68%.

Nous avons déjà signalé, en accord avec d'autres expérimentateurs, que les libres parcours moyens mesurés (λ_{mes}) pour les énergies dépassant 2 GeV sont inférieurs à ceux (λ_{th}) prévus par la théorie de BHABHA. Les résultats ci-dessus, plus précis que ceux précédemment publiés, indiquent que le désaccord s'accroît au fur et à mesure que l'énergie E croît.

Nous remercions M. le Professeur CH. HAENNY qui a dirigé ce travail. Nous avons bénéficié de subventions accordées par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique, auquel nous disons notre gratitude.

Bibliographie.

- ¹⁾ R. WEILL, M. GAILLOUD, PH. ROSSELET, *Helv. Phys. Acta* **29**, 438 (1956).
- ²⁾ KOSHIBA et KAPLON, *Phys. Rev.* **97**, 193 (1955) et **100**, 327 (1955).
- ³⁾ BHABHA, H., *Proc. Roy. Soc. London*, **E 152**, 559 (1935).
- ⁴⁾ BLOCK, M. M., KING, D. T. et WADA, W. W., *Phys. Rev.* **96**, 1627 (1954).

Kompensations-Drosselspulen hoher Güte für Kaskadengeneratoren

von E. BALDINGER (Universität Basel)
und W. HEILPERN (Emil Haefely & Cie. AG.).

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde eine Schaltung beschrieben, welche es ermöglicht, Kaskadengeneratoren für hohe Spannungen mit sehr kleiner Welligkeit herzustellen. Schon damals wurde aber darauf hingewiesen, dass wenn die Welligkeit auf 0,1 % oder weniger herabgesetzt werden soll, als weitere Massnahme die Betriebsfrequenz weit über das übliche Mass hinaus erhöht werden muss. Dies ist auch deshalb nötig, weil sonst der Spannungsabfall, der wegen des Ladungstransports in den Kondensatoren entsteht, viel zu grosse Werte annehmen würde. Eine grosse Stufenzahl ist aber bei Einbau des Kaskadengleichrichters in einen Drucktank aus konstruktiven Gründen erforderlich.

Mit steigender Betriebsfrequenz wachsen die durch die Streukapazitäten verursachten Blindströme zu beträchtlichen Werten an, besonders dann, wenn bei Einbau des Gleichrichters in einen Drucktank der Abstand zwischen den Kondensatorsäulen klein ist.

In der normalen Kaskadenschaltung²⁾ der Fig. 1, die aus Gründen der Platzersparnis mit nur 3 Stufen dargestellt ist, sind die Streu-

kapazitäten (C_s) gestrichelt eingezeichnet. Da die Horizontalabstand zwischen den Kondensatorsäulen konstant ist und praktisch die Kapazität allein bestimmt, während die Kapazität der übrigen Bauteile, z. B. der Gleichrichterventile, dagegen vernachlässigt werden kann, hat die Streukapazität in jeder Stufe denselben Wert.

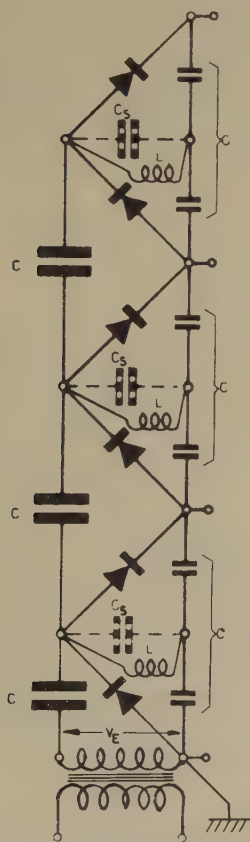


Fig. 1.

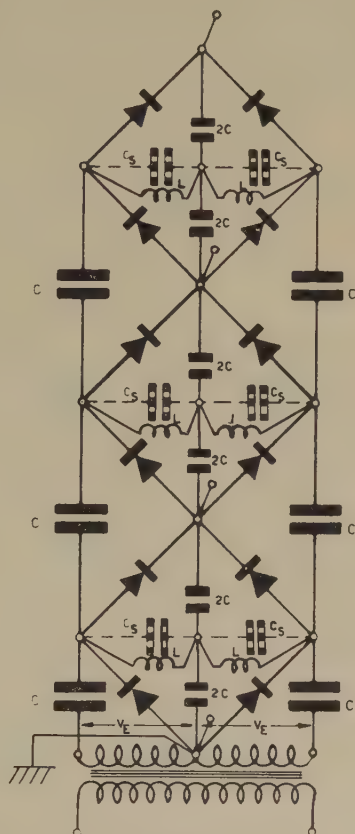


Fig. 2.

In der Fig. 2 sind in analoger Weise die Streukapazitäten in der symmetrischen Kaskadenschaltung dargestellt.

Durch die kapazitiven Ströme werden in beiden Schaltungen die Schubkondensatoren zusätzlich belastet, wobei die untersten Kondensatoren von dem grössten Strom durchflossen werden.

Als Zahlenbeispiel wird im folgenden ein im Bau befindlicher Kaskadengleichrichter für 4 MV angeführt, bei dem die symmetrische Schaltung verwendet wird. Er hat 20 Stufen, die Betriebs-

frequenz beträgt 10 kHz, die Kapazität der Schubkondensatoren pro Stufe $C = 0,007 \mu F$, die Streukapazität zwischen jeder Schubsäule und der Glättungssäule pro Stufe wurde auf Grund eines Modellversuchs zu $C_s = 30 \text{ pF}$ angenommen. Um eine Ausgangsspannung von 4 MV zu erhalten, ist eine Eingangsspannung von $V_E = 70 \text{ kV}$ eff. nötig (bei Vernachlässigung des Spannungsabfalls an den Kondensatoren und Gleichrichtern).

Nach der Theorie von EVERHART und LORRAIN³⁾ lässt sich der Spannungsabfall im Leerlauf ΔV_c und der Eingangsstrom der Kaskade im Leerlauf i_0 , der durch die untersten Schubkondensatoren fliesst, berechnen. Daraus ergibt sich die gesamte Blindleistung N_0 und die die untersten Schubkondensatoren belastende Blindleistung N_c . Man erhält:

$$\begin{aligned} i_0 &\doteq 2,64 \text{ Amp.}; N_0 = 370 \text{ kVA} \\ N_c &= 14,5 \text{ kVA}; \Delta V_c = 1,24 \text{ MV*}). \end{aligned}$$

Es ergibt sich, dass von den angegebenen Grössen N_c diejenige ist, die beim Entwurf des Gleichrichters besonders berücksichtigt werden muss. Denn für die üblicherweise benutzten Hochspannungskondensatoren ist wegen der darin auftretenden Verluste nur eine wesentlich kleinere Blindleistung erlaubt, zumal wenn ihre Dimensionen klein gehalten werden sollen.

Von LORRAIN und Mitarbeitern^{4) 5)} wurde nun vorgeschlagen, die Blindströme und den Spannungsabfall dadurch zu kompensieren, dass stufenweise Drosselspulen vorgesehen werden, die sich mit der Streukapazität pro Stufe in Parallelschwingung befinden. (In Fig. 1 und Fig. 2 mit L bezeichnet.) Diese Methode wurde zwar von den Autoren nicht angewendet, da sie es nicht für möglich hielten, solche Spulen mit einem Gütefaktor grösser als 20 herzustellen. Es wurden noch zwei andere Kompensationsmethoden angegeben, die aber im vorliegenden Fall nicht zum Ziel führen.

Es ist leicht einzusehen, dass der Q -Wert von 20 für die Parallel-Drosselspulen nicht ausreichend ist. Da $N_0 = 370 \text{ kVA}$ ist, müsste im Kaskadengleichrichter eine zusätzliche Verlustleistung von 19 kW als Wärme abgeführt werden. Für jede der 40 Spulen, die zwischen die Schubsäulen und die Glättungssäulen geschaltet werden, ist eine Induktivität $L = 8,5 \text{ Hy}$ nötig. Solche Spulen ($Q = 20$), in denen nahezu 500 W als Wärme erzeugt werden, können sicher nicht mit passenden Dimensionen gebaut werden.

*) Die Werte i_0 , N_0 und N_c wurden unter der Annahme berechnet, dass die Eingangsspannung so vergrössert wird, dass der Spannungsabfall ΔV_c ausgedrückt wird.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, dass es doch möglich ist, Drosselspulen mit den geeigneten elektrischen Eigenschaften und geometrischen Abmessungen herzustellen, deren Güte den Wert $Q = 100$ überschreitet.

Eine solche Luft-Drosselspule, welche auf jeder Stufe zwischen je eine Schubsäule und die Glättungssäule geschaltet wird, ist zur Verminderung der Eigenkapazität (welche auf diese Weise unter 1 pF gehalten werden kann) aus 35 Scheibenspulen aufgebaut. Die Wickellänge beträgt 45 cm für eine Spannung von 70 kV, der

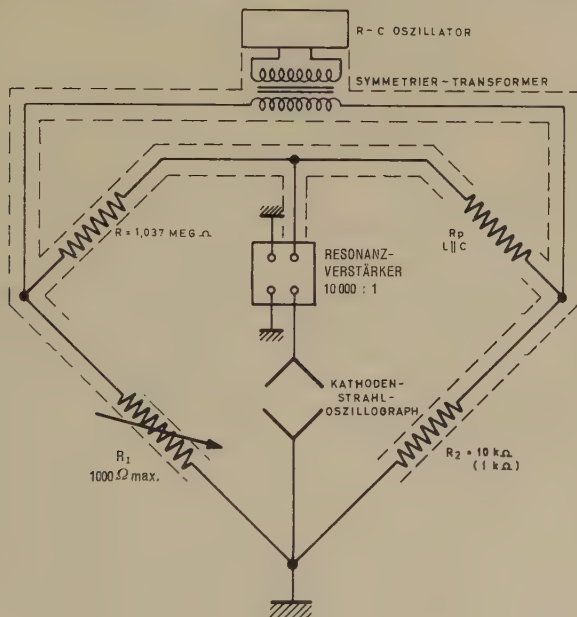


Fig. 3.

Aussendurchmesser 10 cm und der Innendurchmesser 6,5 cm, die Windungszahl 28175. Die Induktivität wurde zu $9,48 \pm 0,05$ Hy bestimmt.

Die zur Messung des Q -Wertes benötigte Brückenschaltung ist in Fig. 3 dargestellt. Dem als Nullindikator benutzten Kathodenstrahl-oszillograph wurde ein abgestimmter Verstärker vorgeschaltet, der die störende Netzfrequenz fernhielt. Die Spule wurde mit einem kleinen praktisch verlustfreien Drehkondensator, bzw. ebensolchen keramischen Kondensatoren auf Parallelresonanz abgestimmt, so dass nur ihr Parallel-Verlustwiderstand R_p in Erscheinung trat.

Da für einen Q -Wert von 100 bei 10 kHz ein R_p von ungefähr 70 MOhm zu erwarten ist, ein Wert, welcher der Impedanz eines Kondensators von nur 0,23 pF entspricht, musste auf die sorgfältigste Abschirmung der Schaltung besonderer Wert gelegt werden. Durch geeignete Testversuche wurde das einwandfreie Arbeiten der Brücke selbst für so hohe Resonanzwiderstände sichergestellt.

Der Parallel-Verlustwiderstand R_p der Spule wurde als Funktion der Frequenz bestimmt, und daraus die Güte der Spule $Q = R_p/L$ und ihr Serie-Verlustwiderstand $R_s = (\omega L)^2 R_p$ berechnet. Aus der Fig. 4 sieht man, dass für kleine Frequenzen Q , wie es sein muss,

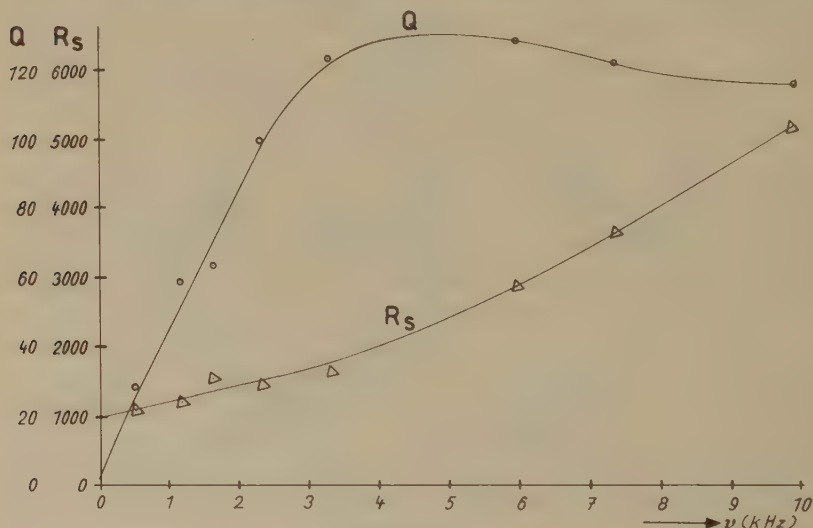


Fig. 4.

gegen 1 und R_s gegen den Gleichstromwiderstand R_g (1024 Ohm) strebt.

Die Resultate der Messungen des Q -Wertes bei ungefähr 10 kHz sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Ausser den 7 Messungen ist der Mittelwert der Frequenz und der Q -Werte, jeder mit seinem mittleren Fehler, angegeben.

Wie man sieht, haben die Drosselspulen die geforderte hohe Güte; dem Wert von $Q = 115$ entspricht ein Gesamtverlust aller Spulen im Gleichrichter von nur 3 kW.

Das Ergebnis kann mit einer theoretischen Untersuchung über die Güte von unendlich langen mehrlagigen Spulen verglichen werden, die von E. HAMBURGER⁶⁾ angestellt wurde.

Die Autorin berechnet darin den sogenannten Foucault-Faktor $f_F = R_s/R_g$ der Spule.

Tabelle 1.

Messung von Q . $L = 9,48 \pm 0,05$ Henry.

Frequenz (kHz)	Q
$10,12 \pm 0,005$	117
9,96	123
10,05	121
9,91	106
10,17	123
10,19	112
10,00	106
Mittelwert $10,06 \pm 0,04$	115 ± 3

Mittels der dafür angegebenen Formeln erhält man $f_F = 4,85$ bzw. $5,35$; je nachdem, ob man für die darin enthaltene Grösse δ die mittlere Entfernung zwischen zwei benachbarten Windungen für die ganze Spule einsetzt, d. h. das Mittel auch über den grösseren Abstand zwischen zwei Scheibenspulen erstreckt, oder nur die Entfernung zwischen den Folgewindungen einer Scheibenspule in die Formeln einsetzt.

Aus den vorliegenden Messungen erhält man $f_F = 5,06$, also eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit der Rechnung.

Literatur.

- ¹⁾ W. HEILPERN, *Helv. Phys. Acta* **28**, 485 (1955).
- ²⁾ H. GREINACHER, *Z. f. Phys.* **4**, 195 (1921).
- ³⁾ E. EVERHART und P. LORRAIN, *Rev. Sci. Instr.* **24**, 221 (1953).
- ⁴⁾ P. LORRAIN, *Rev. Sci. Instr.* **20**, 216 (1949).
- ⁵⁾ P. LORRAIN und Mitarbeiter, A high-frequency 500 kV Cockcroft-Walton Accelerator, Institut de Physique, Université de Montréal, Canada, Februar 1956.
- ⁶⁾ E. HAMBURGER, Contribution à l'étude des pertes par courants de Foucault dans les bobines cylindriques à une ou plusieurs couches, Diss. Lausanne, 1937.

Stabilité d'étalons de fréquence à NH_3

par J. BONANOMI, J. DE PRINS*), J. HERRMANN et P. KARTASCHOFF
(Institut de Physique de l'Université et L. S. R. H., Neuchâtel).

Pour les 2 installations «Maser» que nous avons construites¹⁾²⁾, la détermination de la fréquence d'oscillation s'est faite à partir des deux critères suivants³⁾:

1. *Critère de disparition de l'oscillation* de part et d'autre de l'accord optimum de la cavité (modes étudiées: TM_{010} , TE_{211} , TM_{111} et TE_{011}). La fréquence, obtenue comme moyenne des deux fréquences de l'oscillation au moment où elle cesse, est reproductible avec une erreur inférieure à $5 \cdot 10^{-10}$.

2. *Critère du saut de fréquence*, applicable quand la raie spectrale est dédoublée par effet Doppler (modes étudiés: TM_{012} , TE_{013}). La fréquence, moyenne des fréquences avant et après le saut, présente une reproductibilité supérieure à $2 \cdot 10^{-10}$.

Les paramètres les plus importants, influençant la fréquence d'oscillation ainsi déterminée, sont:

1. *Longueur de la cavité*: La fréquence augmente avec la longueur ($\Delta\nu/\nu \approx 5 \cdot 10^{-10}$ par cm). Cet effet, important pour les cavités oscillant sur un mode dont l'indice nodal suivant l'axe $n = 0$ ou 1, semble beaucoup moins marqué pour les cavités à $n > 1$. Dans ce dernier cas, la fréquence de 4 cavités ($10 \text{ cm} < L < 20 \text{ cm}$) étaient identiques à 10^{-9} près. L'effet observé n'est pas dû à la présence d'ondes progressives¹⁾, qui provoqueraient une variation de sens opposé.

2. *Tension du focaliseur*: $\Delta\nu/\nu \approx 3 \cdot 10^{-10}$ par kV.

3. *Nombre de molécules dans le jet*.

La raie employée ($J = K = 3$) étant multiple¹⁾, nous pensons pouvoir attribuer ces effets à des variations d'intensité des différentes composantes de la raie centrale.

Nos mesures ont porté essentiellement sur la détermination des caractéristiques suivantes:

1. *Fréquence moléculaire naturelle*: Toutes les fréquences données par les différentes installations tombent, à 10^{-8} près, dans le voisinage de la même fréquence²⁾.

2. *Concordance de fréquence pour des Masers mécaniquement identiques*: Nous retrouvons la même fréquence à 10^{-9} près.

*) Stagiaire du Centre Belge de Navigation.

3. *Reproductibilité de la mesure de fréquence pour un Maser donné:*
Etude par comparaison des différents Masers entre eux (fig. 1).
Nous pouvons assurer une stabilité à longue durée meilleure que $4 \cdot 10^{-10}$; des améliorations récentes dans la technique de ces mesures, nous permettent déjà de réduire cette limite à environ $2 \cdot 10^{-10}$.

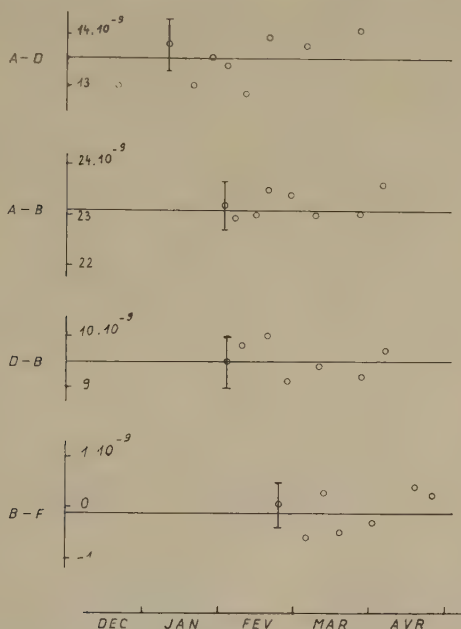


Fig. 1.

Comparaison de fréquence entre 4 Maser en fonction du temps.

A = Installation N° I avec une cavité TM_{010} ($L = 30$ cm).

B = Installation N° I avec une cavité TM_{012} ($L = 10,6$ cm).

D = Installation N° II avec une cavité TM_{010} ($L = 16$ cm).

F = Installation N° II avec une cavité TE_{013} ($L = 18,3$ cm).

En ordonnée est reportée la différence relative de fréquence ($10^{-9} = 24$ Hz).

L'application du Maser à la conservation du temps est des plus importante. Les fréquences fournies par les Masers en opération ont été régulièrement comparées à une horloge à quartz dont la marche était contrôlée, à son tour, par l'observatoire de Neuchâtel (fig. 2).

Actuellement, il ne paraît pas essentiel, dans un système garde-temps, de faire fonctionner en permanence l'oscillateur moléculaire pour l'intégration temporelle. On peut confier ce rôle aux horloges à quartz, dont la stabilité à courte durée (10^{-10} en 24 h) est suffisante et contrôler leur marche périodiquement au moyen du Maser.

Nos remerciements vont au professeur J. ROSSEL pour l'intérêt constant qu'il a manifesté à ce travail, ainsi qu'au Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique pour l'aide financière accordée.



Fig. 2.

Fréquence d'une horloge à quartz mesurée par un Maser (—) et par l'Observatoire de Neuchâtel (---). L'Observatoire communiquait chaque jour, la correction moyenne de la journée, en TU_2 , arrondie à 10^{-9} . Les mesures avec Maser ont été faites, en $1/2$ heure, à un moment quelconque de la journée.

Bibliographie.

- ¹⁾ J. P. GORDON, H. J. ZEIGER and C. H. TOWNES, Phys. Rev. **99**, 1264 (1955);
J. P. GORDON, Phys. Rev. **99**, 1253 (1955);
K. SHIMODA, T. C. WANG and C. H. TOWNES, Phys. Rev. **102**, 1308 (1956).
- ²⁾ J. BONANOMI et J. HERRMANN, Helv. Phys. Acta **29**, 451 (1956).
- ³⁾ J. BONANOMI, J. DE PRINS, J. HERRMANN, P. KARTASCHOFF et J. ROSSEL, Archives des Sciences Naturelles de Genève (sous presse).

— — —

Mikrowellenspektrograph hoher Auflösung

von J. BONANOMI, J. DE PRINS, J. HERRMANN und P. KARTASCHOFF
(Phys. Inst. der Universität und L.S.R.H., Neuchâtel).

Bei Linienbreiten wie sie mit dem NH_3 -Maser erreicht werden können, genügt die Frequenzstabilität der Klystron-Oszillatoren nicht mehr¹⁾²⁾, man braucht nämlich Stabilitäten von besser als 10^{-8} .

Diese können erreicht werden, indem man die ganze Anlage mittels eines Quarzoszillators steuert (Fig. 1). Die Frequenz des Steuer-

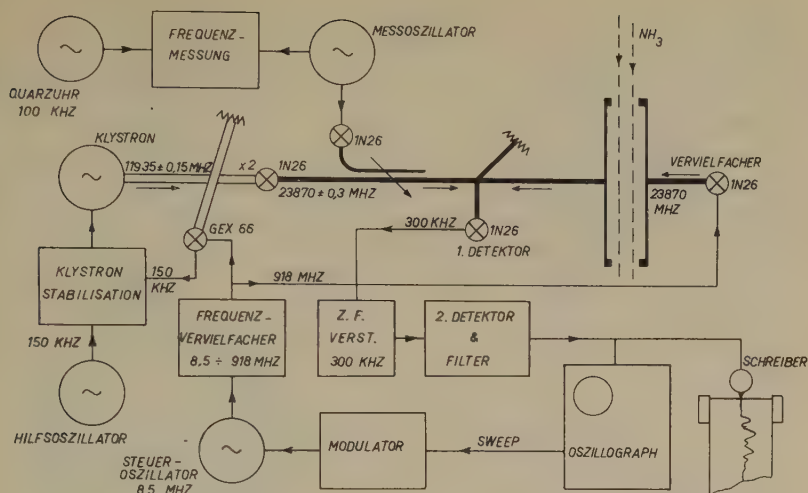


Fig. 1.

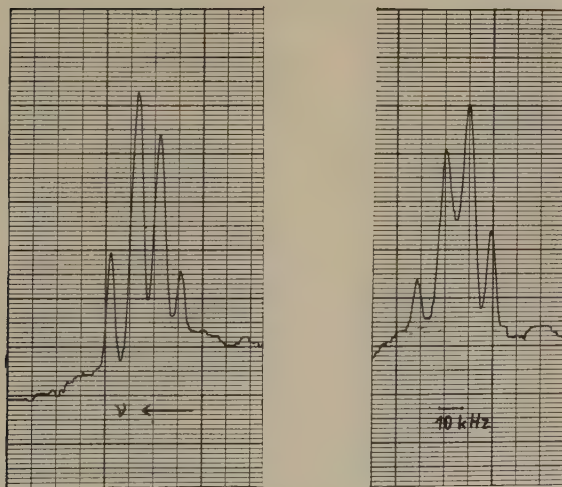


Fig. 2.

Inversionsspektrum des NH_3 ; magnetische Satelliten
 ($\Delta F_1 = 0$; $\Delta F = \pm 1$) der Linie $J = K = 3$.

oszillators wird mit der Sägezahnspannung des Kathodenstrahl-oszillographen moduliert. Dazu dient ein elektromagnetischer Modulator, der auf dem Prinzip der Sättigung des Ferritkernes einer Spule beruht. Der maximale Frequenzhub im *K*-Band beträgt einige hundert kHz, die maximale Abtastfrequenz 20 Hz.

Das Lokaloszillatorsignal wird von dem auf halber Frequenz im *X*-Band arbeitenden Klystron durch Frequenzverdoppelung erhalten. Vom 918 MHz-Steuersignal wird ein Teil abgezweigt und dessen 13. Harmonische (11935 MHz) mit dem Klystronsignal überlagert. Die entstehende Differenzfrequenz wird mit dem Signal eines 150 kHz-Hilfsoszillators verglichen und eine der *Phasendifferenz* proportionale Regelspannung auf den Reflektor des Klystrons gegeben, wodurch eine starre Synchronisierung erzielt wird³). Der Haltebereich beträgt ein Mehrfaches des Frequenzhubes.

Die Zwischenfrequenz ist durch den Hilfsoszillator gegeben und der ZF-Verstärker kann sehr selektiv gemacht werden (Bandbreite 1 kHz bei 300 kHz). Trotz des niedrigen Wertes der ZF bleibt das Verhältnis von Signal zu Rauschen ebenso gut wie bei den sonst allgemein verwendeten höheren Frequenzen (30 MHz) und entsprechend grösserer Bandbreite. Nach der Gleichrichtung gelangt das Signal über ein Filter mit variabler Zeitkonstante zur Beobachtung.

Fig. 2 zeigt mit der beschriebenen Apparatur aufgenommene Spektrallinien.

Literatur.

- ¹) J. P. GORDON, Phys. Rev. **99**, 1253 (1955).
- ²) G. R. GUNTHER-MOHR, R. L. WHITE, A. L. SCHAWLOW, W. E. GOOD and D. K. COLES, Phys. Rev. **94**, 1184 (1954).
- ³) M. PETER and M. W. P. STRANDBERG, Proc. IRE **43**, 869 (1955).

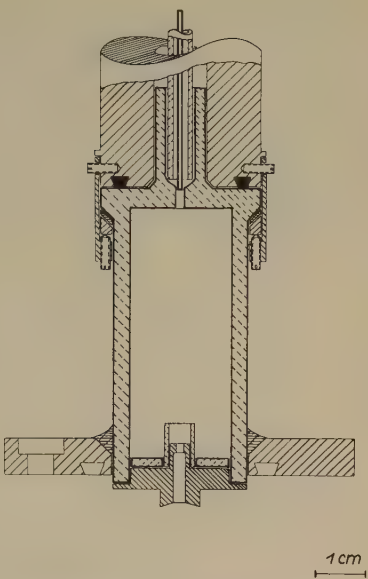
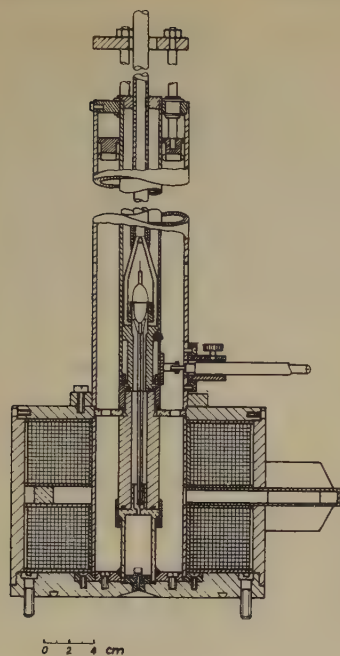
Eine Hochfrequenzionenquelle mit geringem Leistungsbedarf

von M. BLOOM, A. RYTZ und H. STAUB, Zürich.

Physikalisches Institut der Universität.

Die an diesem Institut entwickelte¹⁾ und inzwischen noch verbesserte Ionenquelle ist wegen ihres geringen Leistungsbedarfs und Gasverbrauchs sowie ihrer Betriebssicherheit und langen Lebensdauer bei hoher Protonenausbeute sehr geeignet zur Verwendung in Bandgeneratoren.

¹) M. BLOOM, Diss., Univ. Zürich, 1955.



Jonenquelle : Gesamtansicht
Fig. 1.

Jonenquelle : Entladungsgefäß
Fig. 2.

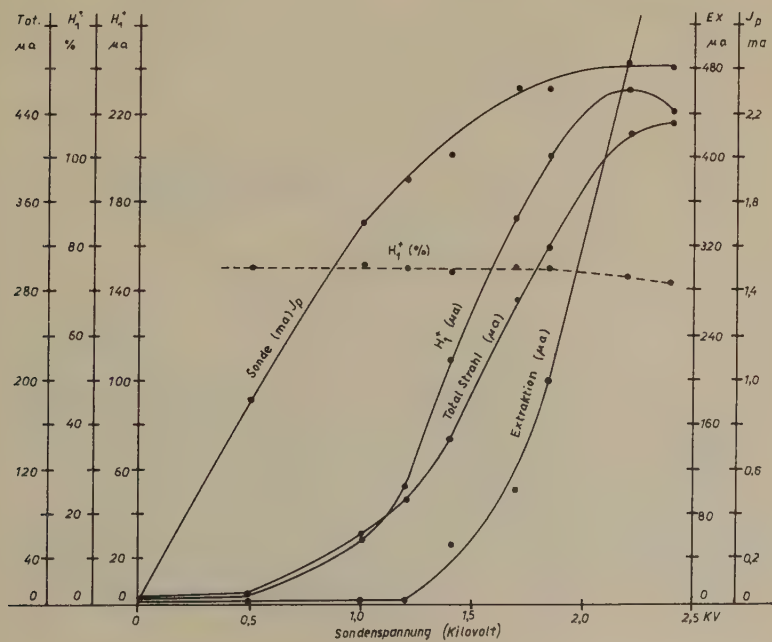


Fig. 3.

Die Quelle besteht im wesentlichen aus einem Viertelwellen-Koaxialresonator (Fig. 1), der durch ein kleines Entladungsgefäß aus Pyrexglas abgeschlossen ist. Dieses befindet sich in einem konstanten longitudinalen Magnetfeld von ca. 500 Oerstedt, das etwas inhomogen ist und axiale Symmetrie aufweist. Der Kanal am oberen Ende enthält die um 3,5 mm aus dem Entladungsraum zurückgezogene Sonde aus Wolframdraht und führt den Wasserstoff zu. Gegenüber liegt (Fig. 2) die durch ein Quarzröhrchen geschützte Kathode aus Reinaluminium (Kanaldurchmesser: 1,6 mm), gegen

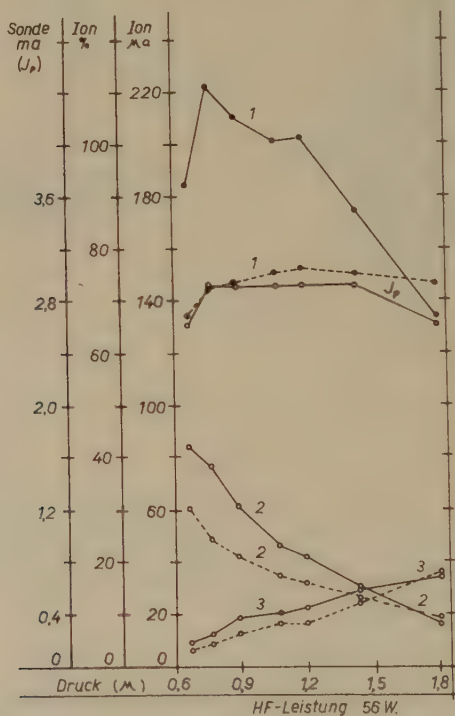


Fig. 4a

die die Sonde die positive Spannung V_p trägt, welche die Ionen aus dem Plasma ins Beschleunigungsrohr treibt. Die HF-Spannung (150 MHz) wird von einem Gegentaktsender (QQE 04/20) mit sehr lose angekoppeltem Verstärker (829 B) geliefert.

Zur Einstellung der gewünschten Ionenströme werden Druck, Magnetfeld und Sondenspannung passend gewählt. Aus den Fig. 3 und 4 lässt sich ablesen, wie die Ionenquelle darauf reagiert. Die

Damit die Quelle leicht zerlegt werden kann, wurden drei O-Ringdichtungen vorgesehen. Um auf die unzuverlässigen Dichtungen gegen Zylinderflächen verzichten zu können, wurde die Sonde mittels Kovardurchführung eingelötet und das Entladungsgefäß mit kalthärtendem Araldit in seinen Flansch geklebt (Fig. 2). Nachteile ergaben sich daraus nicht. Die Erwärmung ist unbedeutend. Ausserdem sorgt ein Gebläse ausreichend für Kühlung.

Nach einer Einbrennzeit von ca. 2 h kann mit einer Lebensdauer von mindestens 200 h gerechnet werden. Das Auswechseln der der Abnützung unterworfenen Teile kann in kürzester Zeit vorgenommen werden.

Ein Kernresonanzspektrograph mit hoher Auflösung

Teil I: Theorie der Liniendeformationen in der hochauflösenden Kernresonanzspektroskopie

von H. Primas

Organ.-chem. Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

Zusammenfassung. Es werden die Deformationen von Kernresonanzsignalen durch inhomogene Magnetfelder (quadratisches Feld und räumlich stochastisches Feld) und durch zeitlich stochastisch schwankende Magnetfelder behandelt. Die für eine bestimmte Auflösung noch zulässigen Magnetfeldschwankungen werden angegeben und die Frage diskutiert, welche Messtechniken die kleinsten Signalverzerrungen ergeben.

Einleitung.

Mit zunehmender Auflösung eines Kernresonanzspektrographen werden eine Reihe äusserer Störungseinflüsse merklich, die zu Liniendeformationen Anlass geben. Von diesen Störeinflüssen sollen im folgenden diejenigen genauer behandelt werden, die durch geeignete experimentelle Massnahmen nicht ohne weiteres auf ein zulässiges Mass reduziert werden können.

Als theoretische Grundlage für die Beschreibung der Kernresonanzerscheinung nehmen wir immer die Gültigkeit der phänomenologischen Blochschen Gleichungen¹⁾ an. Ausser in den Betrachtungen des letzten Kapitels nehmen wir, falls nötig, weiter immer an, dass das Kernresonanzexperiment nach der Blochschen Kreuzspulenmethode mit der stationären Aufnahmetechnik durchgeführt werde, wobei das Absorptionssignal beobachtet werde. Diese Annahme ist ganz unwesentlich, die Resultate können sofort auf andere Techniken übertragen werden.

In Übereinstimmung mit MIE und SOMMERFELD bezeichnen wir den Feldvektor \mathbf{B} immer als Vektor der magnetischen Feldstärke. Alle Formeln sind durchwegs in einem 4-dimensionalen Mass-System (z. B. Giorgi's MKSQ-System) geschrieben.

Die im folgenden benützten Sätze aus der Theorie der stochastischen Prozesse finden sich alle z. B. bei DOOB²⁾.

11. Liniendeformation durch die Inhomogenität des Magnetfeldes.

Das im Kernresonanzexperiment von aussen angelegte Magnetfeld schreiben wir wie üblich als

$$\mathbf{B} = B_1 \mathbf{e}_x \cdot \cos \omega t - B_1 \mathbf{e}_y \cdot \sin \omega t + B_0 \mathbf{e}_z. \quad (1)$$

Wie man sich leicht überlegt, ist die Annahme, dass diese drei Felder rechtwinklig aufeinander stehen, nicht sehr wesentlich. Eine kleine *Richtungsinhomogenität* bewirkt lediglich, dass die Grösse des wirk-samen Störfeldes B_1 etwas geändert wird. Falls, wie wir im folgenden immer annehmen werden, keinerlei Sättigungserscheinungen zu berücksichtigen sind (d. h. wenn $|\gamma B_1| \ll \omega_2 = 1/T_2$ ist), so tritt bei einer beliebigen *Inhomogenität des B_1 -Feldes* weder eine Liniendeformation noch eine Linienverbreiterung auf³⁾. Wir können uns deshalb im folgenden auf die allein wesentliche räumliche Inhomogenität des B_0 -Feldes beschränken. Ist $F(B)$ die Linienform einer Kernresonanzlinie in einem homogenen Magnetfeld B , dann findet man die Linienform $G(B)$ in einem inhomogenen Magnetfeld $B(\mathbf{r})^*$ durch Faltung von F mit der auf 1 normierten Dichte $D(B)$ der Kerne im Magnetfeld $B(\mathbf{r})$:

$$G(B) = \int_{-\infty}^{\infty} F(B') D(B-B') dB' \quad (2)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} D(B') dB' = 1.$$

Die Dichtefunktion $D(B)$ gibt die relative Anzahl der Kerne im Magnetfeld zwischen B und $B + dB$. In einfachen Fällen kann man diese Dichtefunktion durch direkte Integration über diejenigen Volumenelemente erhalten, die sich im Feldbereich $(B, B + dB)$ befinden. Im allgemeinen ist es aber bequemer, einen expliziten Ausdruck für $D(B)$ zu benützen. Einen solchen kann man leicht erhalten, wenn man beachtet, dass die Deltafunktion $\delta(B' - B(\mathbf{r}))$ ein Selektionsoperator ist, der diejenigen Volumenelemente auswählt, bei denen der Wert der magnetischen Feldstärke B' beträgt, wenn das von aussen angelegte, inhomogene Magnetfeld $B(\mathbf{r})$ ist. Somit gilt:

$$D(B') = (1/V) \int_V \delta[B' - B(\mathbf{r})] d\tau \quad (3)$$

*) Unter $B(\mathbf{r})$ sei die z-Komponente des inhomogenen Feldes verstanden. Ein räumlich inhomogenes Feld hat zwar notwendig nichtverschwindende x- resp. y-Komponenten, die jedoch bei kleinen Inhomogenitäten in der Kernresonanz vernachlässigbar sind.

wobei die Integration über das Probenvolumen V zu erstrecken ist. Zur Auswertung dieser Beziehung können Funktionalrelationen der δ -Funktion angewendet werden (siehe weiter unten).

Falls die natürliche Linienbreite sehr klein ist im Vergleich zu der Inhomogenität des Magnetfeldes, so ist $D(B)$ eine gute Näherung für die zu erwartende Linienform eines Absorptionssignals. Im folgenden werden wir die Dichtefunktion für einige praktisch wichtige Fälle angeben.

12. Linienform in einem axialsymmetrischen Feld 2. Ordnung.

Das Feld eines nicht durch Shims korrigierten Magneten lässt sich oft in ausgezeichnete Näherung (vgl. Teil II) durch ein axial-symmetrisches Magnetfeld zweiter Ordnung darstellen:

$$B_z(r, \vartheta, \varphi) = B_0 + B_2 r^2 (1 - 3 \cos^2 \vartheta) \quad (4)$$

$$(x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta$$

Benützt man eine kugelförmige Probe vom Radius R , die sich bei $r = 0$ befindet, so lautet die Dichtefunktion $D(B')$ gemäss Glg. (3)

$$D(B') = (3/4\pi R^3) \int_0^R r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \delta[B' - B(r, \vartheta, \varphi)] \quad (5)$$

Zur Auswertung dieser Relation wendet man auf die r -Koordinate folgende Relation⁴⁾ der δ -Funktion an

$$\delta[f(r)] = \sum_{(n)} \frac{\delta(r-r_n)}{|\partial f(r)/\partial r|_{r=r_n}} \quad (6)$$

wobei r_n die Stellen sind, bei denen $f(r)$ das Vorzeichen wechselt, d. h. im vorliegenden Falle einfach die Nullstellen. Damit erhält man

$$\delta[B' - B(\mathbf{r})] = \frac{\delta(r - r_1)}{2 B_0 |r_1(1 - 3 \cos^2 \vartheta)|} + \frac{\delta(r - r_2)}{2 B_0 |r_2(1 - 3 \cos^2 \vartheta)|} \quad (7)$$

mit

$$r_{1,2} = \pm (B' - B_0)^{1/2} (B_2 [1 - 3 \cos^2 \vartheta])^{-1/2}.$$

Die verbleibenden Integrationen können nun elementar ausgeführt werden, und man findet für die Dichte $D(B)$:

$$D(B') = (\sqrt{3}/2 R^2 B_2) [1 + (B_0 - B')/R_2 R^2]^{1/2} \quad \text{für } 0 \leq \frac{B' - B_0}{R^2 B_2} \leq 1$$

$$D(B') = (\sqrt{3}/3 R^2 B_2) \{ [1 + (B_0 - B')/B_2 R^2]^{1/2} - \sqrt{3}/2 [(B_0 - B')/B_2 R^2]^{1/2} \}$$

$$\text{für } -2 \leq \frac{B' - B_0}{R^2 B_2} \leq 0 \quad (8)$$

$D(B')=0$ sonst

Dabei ergibt sich für die Halbwertsbreite der Wert $1,0074 R^2 B_2$. Fig. 1a zeigt eine graphische Darstellung dieser Funktion.

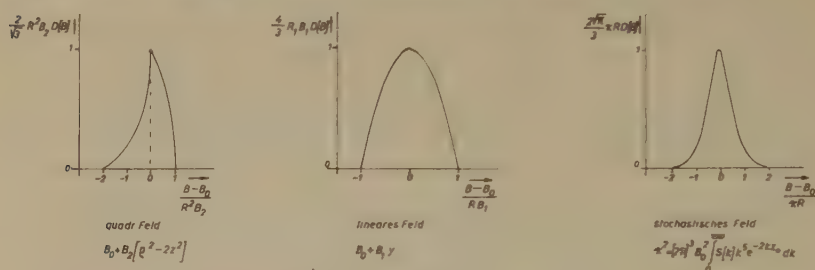


Fig. 1.

Linienform-Dichte $D(B)$ in verschiedenen, räumlich inhomogenen Magnetfeldern. ($D(B)$ ist die Linienform eines Absorptionssignals, falls die natürliche Linienbreite sehr klein ist.)

13. Linienform in einem linearen Magnetfeld.

Wird die zweite Ordnung eines Magnetfeldes durch Shims korrigiert, so können durch unexaktes Zentrieren der Shims leicht Feldinhomogenitäten erster Ordnung eingeführt werden, wobei bei einer Rotation der Probe⁶⁾ in einem Kerninduktionsexperiment nur die lineare Variation in der Rotationsachse berücksichtigt zu werden braucht. Man kann daher für das Feld ansetzen:

$$B(x, y, z) = B_0 + B_1 y. \quad (9)$$

Die resultierende Dichtefunktion kann für eine kugelförmige Probe mit dem Radius R sofort angeschrieben werden:

$$D(B') = (3/4 R B_1) [1 - (B' - B_0)^2 / R^2 B_1^2] \quad \text{für } 0 \leq |B' - B_0| \leq |R B_1| \quad (10)$$

welche Funktion in Fig. 1b ebenfalls dargestellt ist. Die Halbwertsbreite ergibt sich zu $\sqrt{2} R B_1$.

14. Linienform in einem räumlich stochastischen Magnetfeld.

Soll in einem Kernresonanzexperiment eine sehr hohe Auflösung erreicht werden, so muss meist der quadratische Term korrigiert werden, wobei selbstverständlich darauf geachtet werden muss, dass keine linearen Terme eingeführt werden. Wie in einer folgenden Arbeit gezeigt werden soll, kann diese Korrektur so erfolgen, dass der Anteil der übrig bleibenden höheren Ordnungen ausserordentlich klein ist, so dass das Feld im Mittel als homogen betrachtet

werden kann. Dagegen führen die unvermeidlichen Unebenheiten der Polschuhe zu Feldinhomogenitäten, die wiederum zu Liniendeformation Anlass geben. $\langle \dots \rangle$ bezeichne den Mittelwert in einem Ensemble, das Ziel ist die Berechnung des Erwartungswertes $\langle D(B') \rangle$ der Linienformdichte $D(B')$ in einem stochastischen Feld $B(\mathbf{r})$. Dabei definieren wir $\langle D(B') \rangle$ als

$$\langle D(B') \rangle = (1/V) \int_V d\tau \langle \delta[B' - (B_r - B_0)] \rangle \quad (11)$$

mit

$$B_r = B(\mathbf{r}), \quad B_0 = B(0). \quad (12)$$

Diese Definition von $\langle D(B') \rangle$ ist denjenigen Kernresonanzversuchen angepasst, die nur eine Bestimmung der relativen Lage der Linien bezwecken. Bei absoluten Messungen, z. B. bei einer absoluten Kernmomentmessung, darf B_0 nicht subtrahiert werden.

Setzt man in (3) die Fourierdarstellung der δ -Funktion ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \langle D(B') \rangle &= (1/2\pi V) \int_V d\tau \int_{-\infty}^{\infty} \exp(isB') \langle \exp(-isB_r + isB_0) \rangle ds \\ &= (1/2\pi V) \int_V d\tau \int_{-\infty}^{\infty} \exp(isB') \varphi(-s, s) ds \end{aligned} \quad (13)$$

wobei $\varphi(s, t)$ die charakteristische Funktion der 2-dimensionalen Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(B_r, B_0)$ ist:

$$\varphi(s, t) = \langle e^{isB_r + itB_0} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{isx + ity} W(x, y). \quad (14)$$

(Die Integrale sind immer im Lebesgue-Stieltjesschen Sinne zu verstehen.)

Dabei ist $W(x, y)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, dass $B_r = B(\mathbf{r})$ den Wert x und $B_0 = B(0)$ den Wert y aufweist. Setzt man (14) in (13) ein, so erhält man

$$\langle D(B') \rangle = (1/V) \int_V d\tau \int dx W(x, x - B'). \quad (15)$$

Praktisch bedeutet es keine wesentliche Einschränkung, wenn wir im folgenden annehmen, dass die Unebenheiten der Polschuhe einen zweidimensionalen Gauss'schen stochastischen Prozess darstellen. Dann folgt auch (vgl. 5)), dass das Magnetfeld eine Gauss'sche Ver-

teilung hat. Mit den bekannten Beziehungen für eine zweidimensionale Gauss'sche Verteilung $W(x, y)$ mit $\langle x \rangle = \langle y \rangle = 0$

$$W(x, y) = (2\pi\sigma_1\sigma_2\sqrt{1-\varrho^2})^{-1} \exp\left\{\frac{1}{2}(1-\varrho^2)^{-1} \times \right. \\ \left. \times [x^2/\sigma_1^2 + y^2/\sigma_2^2 - 2\varrho xy/\sigma_1\sigma_2]\right\} \quad (16)$$

wobei

$$\sigma_1^2 = \langle x^2 \rangle, \quad \sigma_2^2 = \langle y^2 \rangle, \quad \varrho\sigma_1\sigma_2 = \langle xy \rangle.$$

Damit folgt dann durch elementare Rechnung aus (15):

$$\langle D(B') \rangle = (1/V) \int_V d\tau (1/2\pi |\beta(\mathbf{r})|)^{-1} e^{-B'^2/2\beta^2(\mathbf{r})} \quad (17)$$

wobei

$$\beta^2(\mathbf{r}) = \langle [B(\mathbf{r}) - B(0)]^2 \rangle. \quad (18)$$

In einer folgenden Arbeit⁵⁾ werden wir zeigen, dass für alle praktisch wichtigen Fälle die Funktion $\beta(\mathbf{r})$ wie folgt geschrieben werden kann

$$\beta^2(\mathbf{r}) = (z^2 + x^2/2 + y^2/2) \kappa^2 \quad (19)$$

mit

$$\kappa^2 = (2\pi)^3 B_0^2 \int_0^\infty S(k) k^5 e^{-2kz_0} dk \quad (20)$$

wobei B_0 der Mittelwert des Feldes, $2z_0$ der Polschuhabstand und $S(k)$ die Spektraldichte der Polschuh-Randflächen $\zeta(x, y)$ ist ($\langle \zeta(x, y) \rangle_{x,y} = +z_0$ resp. $= -z_0$):

$$S(k) = (1/2\pi)^3 \int_0^\infty K(\varrho) J_0(\varrho k) \varrho d\varrho \quad (21)$$

mit der Korrelationsfunktion $K(\varrho)$

$$K(\varrho) = K(\sqrt{x^2 + y^2}) = \langle \zeta(\xi, \eta) \zeta(\xi + x, \eta + y) \rangle_{\xi, \eta}$$

wobei der Mittelwert über die gesamte Polschuhfläche zu erstrecken ist. (Für eine ausführliche Diskussion vgl. 5).)

Die Ausführung der Integration in Glg. (8) über eine kugelförmige Probe führt auf sehr komplizierte Funktionen, wogegen die Integration über ein Ellipsoid mit den Hauptradien $R_x = R_y = R$ und $R_z = R/\sqrt{2}$ einfach ist und auch für eine kugelförmige Probe genügend genaue Resultate liefert. Durch Einführung von Ellipsoid-

koordinaten $x = Rr \sin \vartheta \cos \psi$, $y = Rr \sin \vartheta \sin \psi$, $z = Rr \cos \vartheta / \sqrt{2}$,
 $d\tau = (R^3/\sqrt{2})r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\psi$, $0 \leq r \leq 1$, wird

$$\beta = \kappa R r / \sqrt{2}$$

und damit aus Glg. (17)

$$\begin{aligned} \langle D(B') \rangle &= (3/\kappa R \sqrt{\pi}) \int_0^1 r e^{-B'^2/\kappa^2 r^2 R^2} dr \\ &= (3/2 \kappa R \sqrt{\pi}) \int_1^\infty x^{-2} e^{-x B'^2/\kappa^2 R^2} dx \end{aligned}$$

oder mit $-Ei(-x) = \int_x^\infty (e^{-t}/t) dt$:

$$\langle D(B') \rangle = (3/2 \sqrt{\pi} \kappa R) \{ e^{-B'^2/\kappa^2 R^2} + (B'^2/\kappa^2 R^2) Ei(-B'^2/\kappa^2 R^2) \}. \quad (22)$$

Die Halbwertsbreite beträgt $1,034 \kappa R$, der Funktionsverlauf ist in Fig. 1c dargestellt. Bemerkenswert ist, dass die Linienform im Detail nicht vom Spektrum der Polschuhe abhängig ist, sondern nur von der vom Spektrum der Randflächen abgeleiteten Grösse κ .

15. Linienform in einem stochastischem Magnetfeld bei rotierender Probe.

Verwendet man eine um die y -Achse rotierende Probe⁶⁾ mit dem Zentrum bei x_0, z_0 , so ist das stochastische Feld $B(x, y, z)$ durch seinen Rotationsmittelwert $B^R(P, Z)$

$$B^R(P, Z) = (1/2 \pi) \int_0^\infty B d\varphi \quad (23)$$

$$(x = x_0 + P \cos \varphi, \quad y = Z, \quad z = z_0 + P \sin \varphi)$$

zu ersetzen. Für dieses Feld findet man⁵⁾ in einer praktisch meist gültigen Approximation (nicht zu grosse Proben) für die Funktion $\beta(\mathbf{r})$ von Glg. (18)

$$\beta^2(\mathbf{r}) = \kappa^2 Z^2/2 + O(\kappa^4 Z^4, \kappa^4 P^4, \kappa^4 Z^2 P^2)$$

mit demselben κ wie in Glg. (20).

Die Integration (17) über eine kugelförmige Probe mit dem Radius R ergibt damit:

$$D(B') = (3/\sqrt{\pi} \kappa R^3) \int_0^R dZ \int_0^{\sqrt{R^2 - Z^2}} Z^{-1} e^{-B'^2/\kappa^2 Z^2} P dP.$$

Die Substitution $x = 1/Z^2$ ergibt sofort

$$\langle D(B') \rangle = (3/2 \sqrt{\pi} \kappa R) \{ -(1 + B'^2/\kappa^2 R^2) Ei(-B'^2/\kappa^2 R^2) - e^{-B'^2/\kappa^2 R^2} \}.$$

Diese Dichtefunktion divergiert bei $B' = 0$ logarithmisch, erst durch die Faltung (Glg. 2) mit der Linienform in einem homogenen Feld erhält man ein physikalisch sinnvolles, nicht divergentes Resultat. Diese Divergenz zeigt, dass eine bedeutende Verminderung der Einflüsse der Inhomogenität erreicht wurde, da die Divergenz jedoch nur logarithmisch ist, bleiben aber immer noch wesentliche Anteile der Inhomogenitäten. Die Ausführung der Faltung führt auf recht komplizierte Funktionen, i. A. resultieren Linienformen, die in der Umgebung des Maximums sehr schmal sind, aber einen sehr breiten Fuss aufweisen. Solche Linienformen werden experimentell bei sehr hohen Auflösungen oft beobachtet.

2. Liniendeformation durch die zeitliche Instabilität des Magnetfeldes.

21. Einleitung.

Bei der Diskussion der zeitlichen Instabilität des Magnetfeldes können wir uns wiederum auf das B_0 -Feld beschränken, da man durch geeignete experimentelle Massnahmen eine genügend hohe Konstanz des B_1 -Feldes erreichen kann, worauf wir in der folgenden Arbeit noch zurückkommen werden. Dagegen sind die stochastischen Schwankungen des B_0 -Feldes von entscheidender Bedeutung für die maximal erreichbare Auflösung eines Kerninduktionsspektrographen. Im folgenden werden wir zeigen, zu welchen Liniendeformationen ein zeitlich stochastisch variables Feld Anlass gibt und in welchen Grenzen sich die Magnetfeldschwankungen (Magnetfeld-Noise) halten müssen, wenn man eine bestimmte Auflösung erreichen will. Diese Resultate werden z. B. bei der Berechnung eines Magnetfeldstabilisators benötigt⁷⁾.

22. Der Erwartungswert der Magnetisierung in einem stochastischen B_0 -Feld.

Wir führen die Rechnungen auf Grund der Blochschen Gleichungen durch. Für den Fall kleiner B_1 -Felder, der für die hochauflösende Spektroskopie ja allein in Frage kommt, lauten die Blochschen Gleichungen bekanntlich⁸⁾

$$dF/dt + \omega_2 F + i \Delta \omega(t) F = m \quad (1)$$

mit der Lösung

$$F(t) = m \int_{-\infty}^t \exp \left\{ - \int_{\tau}^t (\omega_2 + i \Delta \omega) dT \right\} d\tau \quad (2)$$

mit

$$m = -|\gamma| B_1 M_0$$

$$\omega_2 = 1/T_2$$

$$\Delta\omega(t) = |\gamma| B_0(t) - \omega$$

γ = gyromagnetisches Verhältnis des Kernes

Die Magnetisierung in der y -Richtung ist dann $M_y = \text{Realteil}(Fe^{-i\omega t})$. Das mit γ multiplizierte Magnetfeld $\Delta\omega(t)$ spalten wir nun auf in einen konstanten (resp. zeitlich hinreichend langsam variablen) Anteil $\bar{\omega}$ und in eine stochastische Funktion $g(t)$

$$\Delta\omega(t) = \bar{\omega} + g(t) \quad (3)$$

wobei wir von der Funktion $g(t)$ voraussetzen, dass ihre Verteilungsfunktion Gauss'sch sei. Weiter normieren wir den Mittelwert von g zu Null, $\langle g(t) \rangle = 0$ wobei $\langle \dots \rangle$ wieder den Ensemblemittelwert bedeuten soll. Nun gilt für eine Gauss'sche stochastische Funktion $G(t)$ mit $\langle G \rangle = 0$ bekanntlich immer

$$\langle \exp(iG) \rangle = \exp(-\langle G^2 \rangle / 2).$$

Da mit g auch $G = \int g dt$ eine Gauss'sche stochastische Funktion ist, folgt aus (2) für den Erwartungswert von F

$$\langle F \rangle = m \int_{-\infty}^t \exp \left\{ -(t-\tau) (\omega_2 + i\bar{\omega}) - \left\langle \left(\int_{\tau}^t g(T) dT \right)^2 \right\rangle / 2 \right\} d\tau.$$

Für einen Gauss'schen Prozess gilt weiter

$$\langle g(t_1) g(t_2) \rangle = R(t_1 - t_2)$$

wobei $R(t) = R(-t)$ die Autokorrelationsfunktion von $g(t)$ ist.

$$R(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} (1/2T) \int_{-T}^T g(s) g(s+t) ds.$$

Damit findet man nach einer kleinen Umformung für den Erwartungswert von F

$$\langle F(t) \rangle = m \int_0^{\infty} \exp \left\{ -\omega_2 s - i\bar{\omega} s - \int_0^s dx \int_0^x R(y) dy \right\} ds. \quad (4)$$

Gemäss dieser Beziehung ist es also bei Kenntnis des Spektrums der Magnetfeldstörungen leicht möglich, den Erwartungswert der Magnetisierung zu berechnen. Wir wollen hier nur zwei wichtige Spezialfälle genauer diskutieren.

a) *Spezialfall, dass der Magnetfeldnoise „weiss“ ist.* Ist die Spektraldichte des Magnetfeldnoise bis zu einer gewissen hohen Frequenz ω^* konstant, so findet man aus Glg. (4):

$$\langle F \rangle = \frac{m}{i\omega + \omega_2 + \sigma^2/4B} \quad (5)$$

wobei σ^2/B die Varianz von $g(t)$ pro Einheit der Bandbreite B ist. Eine genauere Diskussion zeigt, dass diese Formel gültig ist, falls $\omega^* \gg \omega$, $\omega^* \gg \omega_2$, $\omega^* \gg \sigma^2/4B$. Somit zeigt im Fall von *weissem magnetischem Noise* der Erwartungswert der Magnetisierung keine Liniendeformation, dagegen tritt aber eine Linienverbreiterung von ω_2 auf $\omega_2 + \sigma^2/4B$ auf.

b) *Spezialfall, dass der Magnetfeldnoise sehr schmalbandig ist.* Ist der Magnetfeldnoise beinahe monochromatisch mit der Zentrumsfrequenz ω_0 , so ergibt die Auswertung von (4):

$$\langle F \rangle = m e^{-\sigma^2/\omega_0^2} \sum_n^{\infty} I_n(\sigma^2/\omega_0^2) \frac{1}{\omega_2 + i(\bar{\omega} + n\omega_0)} \quad (6)$$

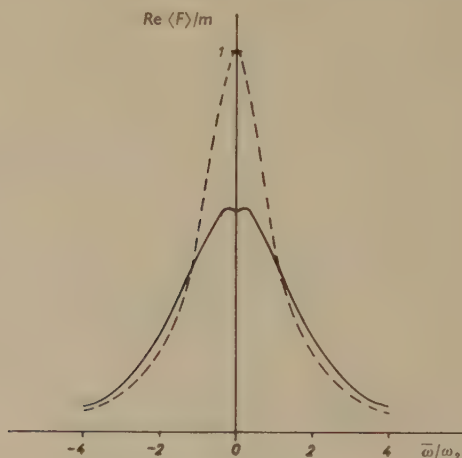


Fig. 2.

Erwartungswert der Linienform eines Absorptionssignals, falls der Magnetfeldnoise beinahe monochromatisch ist. (Zentrumsfrequenz ω_0 , Streuung des Noise σ , $\omega_2 = \omega_0 = \sigma$.) Die gestrichelte Kurve ist die entsprechende Linienform ohne Magnetfeldnoise.

wobei I_n die modifizierten Besselschen Funktionen sind und $\sigma^2 = \langle g^2 \rangle$ die Varianz des Noise bedeutet. Dieser Fall zeigt, dass sehr beträchtliche Liniendeformationen auftreten können. Fig. 2 zeigt als Beispiel die Liniendeformation eines Absorptionssignals, falls $\sigma = \omega_0 = \omega_2$ ist.

23. Zulässige stochastische Schwankungen des Magnetfeldes.

Die Betrachtungen im vorangegangenen Kapitel erlauben die Berechnung der zu erwartenden Linienform bei einer bestimmten Spektraldichte der Magnetfeldschwankungen. Experimentell ist aber meist nicht die gesamte Spektraldichte in Funktion der Frequenz bekannt, so dass es wertvoll ist, andere Kriterien der für ein bestimmtes Auflösungsvermögen des Spektrographen zulässigen Magnetfeldschwankungen zu besitzen.

Als Kriterium für die Güte eines Kernresonanzsignales wählen wir den Ensemblemittelwert des totalen quadratischen Fehlers:

$$f^2 = \left\langle \int_{-\infty}^{\infty} |F(t) - G(t)|^2 dt \right\rangle / \int_{-\infty}^{\infty} |F(t)|^2 dt \quad (1)$$

wobei $F(t)$ das hypothetische Kernresonanzsignal in Abwesenheit der Magnetfeldschwankungen und $G(t)$ das tatsächlich beobachtete Signal ist. Im Gegensatz zu Kap. 22 berücksichtigen wir nun auch, dass üblicherweise zur Aufnahme des Spektrums das B_0 -Feld*) zeitlich variiert wird. Der Einfachheit halber nehmen wir an, dass die absichtliche, nicht stochastische Magnetfeldvariation durch einen *linearen* Sweep erzeugt werde, wobei wir der Sweepgeschwindigkeit im Verlauf der Rechnung keinerlei Einschränkungen auferlegen. Daher setzen wir das Magnetfeld $B_0 = \Delta \omega(t) / |\gamma|$ wie folgt an:

$$\Delta \omega(t) = at + S(t) + p \quad (2)$$

wobei a die Sweepgeschwindigkeit, $S(t)$ das stochastisch schwankende Magnetfeld und p ein adjustierbarer Parameter sei. Ist der Zweck des Kernresonanzexperimentes eine absolute Messung der Lage einer Linie, so ist $p = 0$ zu setzen. Interessiert man sich dagegen lediglich für die relative Lage der einzelnen Kernresonanzlinien zueinander, so erlaubt eine optimale Bestimmung des Parameters p eine solche Zentrierung des Kernresonanzspektrums, dass der Fehler f möglichst klein wird. Diese Zentrierung des Spektrums entspricht genau dem Vorgehen in der praktischen Spektroskopie (z. B. bei Anwendungen auf chemische Probleme), wenn das Spektrum z. B. durch eine Seitenbandtechnik ausgemessen wird. Die Bloch'schen Gleichungen für F resp. G lauten mit Glg. (22.1) somit:

$$dF/dt + \omega_2 F + at F = m \quad (3)$$

$$dG/dt + \omega_2 G + at G + S(t) G + p G = m. \quad (4)$$

*) Man könnte auch die Senderfrequenz zeitlich variieren. Dieser Fall ist nicht ohne weiteres auf den behandelten zurückzuführen, liefert aber für kleine Signalfehler dieselben Schlussresultate.

Eine Fouriertransformation dieser Gleichungen erweist sich als bequem. Überstrichene Grössen bedeuten im folgenden immer die Fouriertransformierten, z. B.

$$\bar{F}(\omega) = (1/2\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} F(t) dt. \quad (5)$$

Damit erhält man aus (3):

$$d\bar{F}/d\omega + (\omega_2 - i\omega) \bar{F}/a = \sqrt{2\pi} m \delta(\omega)/a$$

mit der Lösung

$$\bar{F}(\omega) = \sqrt{2\pi} (m/a) \exp \{ -\omega \omega_2/a + i\omega^2/a \} U(\omega)$$

wobei

$$U(\omega) = 0 \text{ für } \omega < 0, \quad U(\omega) = 1 \text{ für } \omega > 0. \quad (6)$$

Aus (4) erhält man

$$\begin{aligned} d\bar{G}/d\omega + (\omega_2 - i\omega) \bar{G}/a &= \sqrt{2\pi} m \delta(\omega)/a - \\ - (i/a \sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{\infty} \bar{G}(\omega - x) \{ \bar{S}(x) + \sqrt{2\pi} p \delta(x) \} dx. \end{aligned} \quad (7)$$

Nehmen wir an, dass der Signalfehler f hinreichend klein sei, so dürfen wir die Integrodifferentialgleichung (7) iterieren und nach dem ersten Iterationsschritt abbrechen. In dieser Näherung ist dann der Signalfehler f linear abhängig von $S(t)$, d. h. ist der Fehler bei einer bestimmten Schwingungsfunktion $S(t)$ gleich f , so ist der Fehler bei $\kappa S(t)$ gleich κf (κ reelle Zahl). In höherer Näherung ist der Fehler eine nichtlineare Funktion von S . Die nullte Näherung von Glg. (7) ist $G(\omega) = F(\omega)$, somit die erste Näherung

$$\begin{aligned} d\bar{G}/d\omega + (\omega_2 - i\omega) \bar{G}/a &= \sqrt{2\pi} m \delta(\omega)/a - (i/a \sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{\infty} \bar{F}(\omega - x) \times \\ &\times \{ \bar{S}(x) + \sqrt{2\pi} p \delta(x) \} dx. \end{aligned} \quad (8)$$

Die Integration von Glg. (8) kann sofort ausgeführt werden und ergibt nach Einsetzen von Glg. (6) mit $\bar{G}(\omega) - \bar{F}(\omega) = A(\omega) + pB(\omega)$

$$A(\omega) = -i(m/a^2) e^{-\omega \omega_2/a + i\omega^2/2a} \int_{-\infty}^{\omega} du \int_{-\infty}^u dx \bar{S}(x) e^{x \omega_2/a + i x^2/2a - i u x/a} \quad (9)$$

$$B(\omega) = -i \sqrt{2\pi} (m/a^2) e^{-\omega \omega_2/a + i\omega^2/2a} U(\omega). \quad (10)$$

Nach dem Parsevalschen Theorem gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} |F(t) - G(t)|^2 dt = \int_{-\infty}^{\infty} |A(\omega) + pB(\omega)|^2 d\omega = \alpha + 2p\gamma + p^2\beta \quad (11)$$

mit

$$\alpha = \int_{-\infty}^{\infty} |A(\omega)|^2 d\omega \quad (12)$$

$$\beta = \int_{-\infty}^{\infty} |B(\omega)|^2 d\omega = \pi m^2 / (2\omega_2^3 a) \quad (13)$$

$$\gamma = \Re \int_{-\infty}^{\infty} A(\omega) B(\omega)^* d\omega. \quad (14)$$

Der Ausdruck (11) stellt den quadratischen Fehler in einem einzelnen Ensemblemitglied dar und hat bei $p = -\gamma/\beta$ den minimalen Wert von $\alpha - \gamma^2/\beta$. Da β keine stochastische Funktion ist, findet man für den Ensemblemittelwert des quadratischen Fehlers bei *optimaler Zentrierung*,

$$f^2 = \langle \alpha \rangle / \eta - \langle \gamma^2 \rangle / \beta \eta \quad (15)$$

mit der Normierungskonstanten η :

$$\eta = \int_{-\infty}^{\infty} |F(t)|^2 dt = \int_{-\infty}^{\infty} |\bar{F}(\omega)|^2 d\omega = \pi m^2 / (\omega_2 a) \quad (16)$$

während *ohne Zentrierung* ($p = 0$) der quadratische Fehler grösser ist und

$$f^2 = \langle \alpha \rangle / \eta \quad (17)$$

beträgt.

Zur Berechnung der Ensemblemittelwerte von α resp. von γ^2 benötigt man die Ensemblemittelwerte $\langle S(\omega_1) \bar{S}(\omega_2)^* \rangle$ resp. $\langle \bar{S}(\omega_1) \bar{S}(\omega_2) \rangle$, welche durch Fouriertransformation leicht berechnet werden können. Z. B. ist

$$\langle \bar{S}(\omega_1) \bar{S}(\omega_2)^* \rangle = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 e^{i\omega_1 t_1 - i\omega_2 t_2} \langle S(t_1) S(t_2) \rangle.$$

Für einen stationären Prozess ist die Korrelationsfunktion $K(t_1 - t_2) = \langle S(t_1) S(t_2) \rangle$ nur von der Differenz $t_1 - t_2$ abhängig, so dass wir nach einer Variablentransformation schreiben können:

$$\langle \bar{S}(\omega_1) \bar{S}(\omega_2)^* \rangle = (1/4\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{i v(x_1 - x_2)/2} \int_{-\infty}^{\infty} du e^{i u(x_1 + x_2)/2} K(u).$$

Das erste Integral ist die δ -Funktion, das zweite Integral ist nach dem Satz von Wiener-Khintchine²⁾¹⁰⁾ die Spektraldichte $P(\omega)$ von $S(t)$

$$P(\omega) = \sqrt{2\pi} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} |\bar{S}(\omega)|^2$$

somit wird:

$$\langle \bar{S}(\omega_1) \bar{S}(\omega_2)^* \rangle = \sqrt{2\pi} \delta(\omega_1 - \omega_2) P(\omega_1). \quad (18)$$

Genau analog findet man:

$$\langle \bar{S}(\omega_1) \bar{S}(\omega_2) \rangle = \sqrt{2\pi} \delta(\omega_1 + \omega_2) P(\omega_1). \quad (19)$$

Mit Hilfe von (9), (10), (12), (14), (18), (19) können nun die Grössen $\langle \alpha \rangle$ und $\langle \gamma^2 \rangle$ berechnet werden. Es ist dies eine längere, völlig elementare Rechnung, die hier übergangen sei. Das Resultat ist:

$$\langle \alpha \rangle / \eta = (1/2\pi) \cdot 4 \int_0^\infty \frac{P(\omega) d\omega}{4\omega_2^2 + \omega^2} \quad (20)$$

$$\langle \gamma^2 \rangle / \beta \eta = (1/2\pi) \cdot 4 \int_0^\infty \frac{P(\omega)}{4\omega_2^2 + \omega^2} C(\omega) e^{-2\omega\omega_2/a} d\omega \quad (21)$$

mit

$$C(\omega) = \frac{\omega_2^2}{a} \Re \left\{ \omega + \frac{a}{2\omega_2 + i\omega} + \frac{a}{2\omega_2} \right\} \left\{ \frac{1}{2\omega_2} + \frac{1}{2\omega_2 - i\omega} + \frac{2\omega_2 - i\omega}{2i\omega\omega_2} (1 - \exp[-i\omega^2/a]) \right\}. \quad (22)$$

Somit wird der mittlere quadratische Fehler ohne Zentrierung gleich

$$f^2 = (1/2\pi) \cdot 4 \int_0^\infty \frac{P(\omega) d\omega}{4\omega_2^2 + \omega^2} \quad (23)$$

während für optimale Zentrierung der Fehler sich berechnet zu

$$f^2 = (1/2\pi) \cdot 4 \int_0^\infty \frac{P(\omega)}{4\omega_2^2 + \omega^2} \{1 - C(\omega) e^{-2\omega\omega_2/a}\} d\omega. \quad (24)$$

Mit Zentrierung ist der Fehler abhängig von der Sweepgeschwindigkeit a , den kleinsten Fehler erreicht man bei sehr grossen Sweepgeschwindigkeiten, im Grenzfall $a \rightarrow \infty$ findet man:

$$f^2 = (1/2\pi) \cdot 3 \int_0^\infty \frac{P(\omega)}{4\omega_2^2 + \omega^2} \cdot \frac{\omega^2}{4\omega_2^2 + \omega^2} d\omega. \quad (25)$$

Fig. 3 zeigt die Auswertung dieser Relationen, falls $P(\omega)$ nur eine einzige Frequenz ω_0 enthält

$$P(\omega) = \sigma^2 \sqrt{2\pi} [\delta(\omega + \omega_0) + \delta(\omega - \omega_0)]/2 \quad (26)$$

mit der Streuung $\sigma^2 = \langle S(t)^2 \rangle$. Da sich f^2 additiv aus den einzelnen Anteilen der verschiedenen Frequenzen zusammensetzt, kann für ein bestimmtes Powerspektrum $P(\omega)$ der Magnetfeldschwankungen der zugehörige Signalfehler sofort berechnet werden.

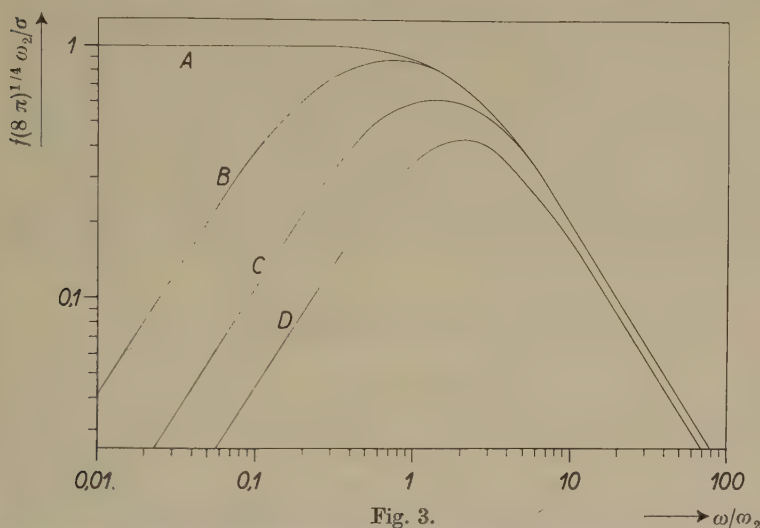


Fig. 3.

Fehler eines Kernresonanzsignals, falls das Powerspektrum des Magnetfeldnoise nur bei der Frequenz ω nicht verschwindet und die Streuung σ aufweist. (Vgl. Glg. 23—26.) $T_2 = 1/\omega_2$ ist die Relaxationszeit, a die Sweepgeschwindigkeit (vgl. Glg. 23—2).

Kurve A: ohne Zentrierung (absolute Messung!)

Kurve A: mit Zentrierung, $a \rightarrow 0$

Kurve C: mit Zentrierung, $a = \omega_2^2$

Kurve B: mit Zentrierung, $a = \omega_2^2/4$

Kurve D: mit Zentrierung, $a \rightarrow \infty$

(Im Falle B treten erstmals keine Einschwingvorgänge (Wiggels) mehr auf.)

In Fig. 3 ist in logarithmischer Darstellung der Fehler gegen die Kreisfrequenz ω_0 aufgetragen. Kurve A gibt den Fehler ohne Zentrierung, wie ersichtlich sind die Anforderungen der Magnetfeldstabilität bei tiefen Frequenzen sehr hoch. Für einen bestimmten Fehler ist in allen Fällen (A, B, C und D) für Kreisfrequenzen $\omega > 2 \omega_2$ eine Zunahme der Streuung σ der Magnetfeldschwankungen von 6dB/Octave mit zunehmender Frequenz zulässig. Kurve D gilt für sehr grosse Sweepgeschwindigkeiten und optimale Zentrierung. In diesem Falle ist ausserdem für $\omega < 2 \omega_2$ für konstanten Fehler eine Vergrösserung von σ um 6dB/Octave mit abnehmender Frequenz zulässig. Die Kurven B resp. C sind für Sweepgeschwindigkeiten von $a = \omega_2^2/4$ resp. $a = \omega_2^2$ und für den Fall optimaler Zentrierung gültig, somit ist für $a = \omega_2^2$ der Fehler bereits nahe dem theoretisch möglichen Minimum.

Zusammenfassend können wir also feststellen:

1. Bei absoluten Messungen (d. h. ohne Zentrierung) ist der quadratische Signalfehler durch die Magnetfeldschwankungen streng unabhängig von der Sweepgeschwindigkeit.

2. Bei Relativmessungen kann durch geeignetere Zentrierung des Spektrums der Signalfehler vermindert werden. Den kleinsten Signalfehler erreicht man dann bei unendlicher Sweepgeschwindigkeit, doch unterscheidet sich der Fehler bei einer Sweepgeschwindigkeit von $a = \omega_2^2$ nur wenig von diesem Minimum. Da bei Sweepgeschwindigkeiten von $a > \omega_2^2/4$ Einschwingvorgänge⁸⁾ (Wiggels) auftreten, die die Interpretation eines Spektrums ausserordentlich erschweren, wird man nicht mit unnötig hohen Sweepgeschwindigkeiten arbeiten.

3. Zur Frage der besten Messtechnik der Kernresonanz.

Es sei noch kurz auf die Frage eingegangen, durch welche Technik eines Kernresonanzexperimentes die optimale Information über ein Kernspinsystem gewonnen werden kann. Als Störquellen seien dabei lediglich stochastische zeitliche Schwankungen des Magnetfeldes und das Johnson- und Shotrauschen des elektronischen Eingangskreises in Betracht gezogen. Dagegen sei das Magnetfeld als exakt homogen vorausgesetzt und es sei ausdrücklich erwähnt, dass die meisten der folgenden Resultate in einem wesentlich inhomogenen Magnetfeld unrichtig werden. Weiter setzen wir voraus, dass der Experimentator die stochastischen Magnetfeldschwankungen weder messen noch beeinflussen könne, und dass bei den verschiedenen zu vergleichenden Methoden die Rauschleistung und der fillingfactor dieselben seien. Das Kernspinsystem sei durch ein System von linearen Differentialgleichungen beschrieben, die den Blochschen Gleichungen analog sind, aber wesentlich komplizierter sein dürfen. Die durch das Experiment zu beschaffende Information sind dann die Konstanten, die zu diesem System von Differentialgleichungen gehören, das seiner prinzipiellen Struktur nach bekannt sei.

Bei der Diskussion dieser Fragen sind zwei Begriffe genau zu unterscheiden: der *Informationsgehalt* und der *Fehler* eines Signals. Information verstehen wir dabei im Sinne von SHANNON⁹⁾, dagegen sei der Fehler als ein Mass (z. B. die mittlere quadratische Abweichung) für den Unterschied des Signals mit den Störeinflüssen und dem hypothetischen Signal ohne Störeinflüsse definiert. Ist der Informationsgehalt eines Signals klein, so ist notwendig der Fehler des Signals gross, wobei aber die Umkehrung nicht wahr zu sein

braucht*). Mit Hilfe der Informationstheorie⁹⁾ und Methoden der mathematischen Statistik²⁾¹⁰⁾ können unter den obigen Voraussetzungen folgende Sätze bewiesen werden:

a) Der optimale Informationsgehalt eines Kernresonanzsignals ist ausschliesslich durch das thermische Rauschen des Eingangskreises bestimmt. Diese optimale Information kann durch die stationäre Messmethodik erreicht werden.

b) Verschiedene Messmethoden, die Signale mit demselben Informationsgehalt liefern, können verschiedene Signalfehler ergeben.

c) Durch realisierbare nichtlineare Filter ist es bei jeder Messmethode, die die maximale Information ergibt, möglich, den durch das schwankende Magnetfeld bewirkten Anteil des Signalfehlers völlig zu eliminieren. Falls das Spektrum der Magnetfeldschwankungen im wesentlichen weiss ist, kann durch lineare Filter keine Verbesserung des durch den magnetischen Noise bedingten Signalfehlers erreicht werden.

Diese Resultate sind für die hochauflösende Kernresonanzspektroskopie von einiger Bedeutung, da dabei oft die maximal erreichbare Auflösung durch das zeitlich schwankende Magnetfeld bestimmt wird.

Der Beweis der obigen Sätze ergibt keinerlei Hinweise, auf welche Weise eine Messmethode abgeändert werden könnte, um einen kleineren Signalfehler zu erhalten. Dieser Sachverhalt war ja zu erwarten, da wir bis heute keine allgemeine Theorie der nichtlinearen elektronischen Filter besitzen. Dagegen ist es für den hypothetischen Fall, dass man das thermische Eingangsrauschen vernachlässigen kann, nicht schwer, Methoden anzugeben, die die Elimination des Signalfehlers ermöglichen. Z. B. erhält man bei der stationären Methode ein trägerfrequentes Signal, das gleichzeitig amplituden- und frequenzmoduliert ist. Sowohl durch AM- als auch durch FM-Demodulation kann man ein Absorptionssignal des Kernspinsystems erhalten, die aber eine voneinander verschiedene funktionelle Abhängigkeit von den Schwankungen des Magnetfeldes B_0 zeigen. Durch gleichzeitige Anwendung der beiden Demodulationsarten und durch eine geeignete, nichtlineare Kombination der beiden Signale kann ein fehlerfreies Absorptionssignal erhalten werden. Eine elektronische Einrichtung, die dies ermöglicht, ist in diesem Fall angebar, aber ziemlich kompliziert. Ausserdem ist die erwähnte Voraussetzung, dass kein thermisches Rauschen zu berücksichtigen sei, sehr wesentlich und die Mitberücksichtigung des Johnson-Rauschens er-

*) Jedes nichtsinguläre Filter ändert den Signalfehler, nicht aber den Informationsgehalt.

gäbe eine ganz wesentliche Komplikation bei der Konstruktion eines nichtlinearen Filters. Eine praktische Konstruktion eines fehlervermindernden nichtlinearen Filters erscheint uns zur Zeit als kaum möglich; die Ausführungen dieses Kapitels sollten lediglich dazu dienen, einige Begriffe des Signalfehlers in Kerninduktionsexperimenten klarzustellen.

Ich danke dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften (Projekt Nr. 201 und 721) und der Firma F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG., Basel für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Hs. H. GÜNTHARD bin ich für viele Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

- ¹⁾ F. BLOCH, Phys. Rev. **70**, 460 (1946).
 - ²⁾ J. L. DOOB, Stochastic Processes (New York 1953).
 - ³⁾ H. PFEIFFER, Z. angew. Physik **7**, 389 (1955).
 - ⁴⁾ B. VAN DER POL und H. BREMMER, Operational Calculus. S. 79 (Cambridge 1955).
 - ⁵⁾ H. PRIMAS und Hs. H. GÜNTHARD, Helv. Phys. Acta, **30**, 331 (1957).
 - ⁶⁾ Die Verwendung einer rotierenden Probe in Kernresonanzexperimenten zur partiellen Eliminierung der Magnetfeldinhomogenitäten wurde von H. Y. CARR, Thesis, Harvard University 1952, und von F. BLOCH, W. A. ANDERSON, J. T. ARNOLD, Phys. Rev. **94**, 497 (1954) vorgeschlagen.
 - ⁷⁾ Rev. Sci. Instr., im Druck, **28**, (July 1957).
 - ⁸⁾ Vgl. z. B. B. A. JACOBSON, R. K. WANGSNES, Phys. Rev. **73**, 942 (1948).
 - ⁹⁾ C. E. SHANNON, The Mathematical Theory of Communication (Urbana 1949).
 - ¹⁰⁾ N. WIENER, Extrapolation, Interpolation and Smoothing of Stationary Time Series (J. Wiley 1950).
-

Ein Kernresonanzspektrograph mit hoher Auflösung

Teil II: Beschreibung der Apparatur

von H. Primas und Hs. H. Günthard

Organ.-chem. Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

(27. III. 1957.)

Zusammenfassung. Es wird ein Kerninduktions-Spektrograph mit einem Auflösungsvermögen von 10^{-8} beschrieben, der speziell für Anwendungen im Gebiet der Molekularphysik und zur Strukturaufklärung organischer Substanzen gebaut wurde. Die Konstruktion eines Permanentmagneten mit einem Feld von ca. 6000 Gauss, eines Quarzsenders mit einer kurzzeitigen Stabilität von 10^{-9} und eines Kerninduktions-Kopfes mit einer elektronischen Leakagekompensation werden im Detail diskutiert. Der Messkopf zeichnet sich durch eine besonders symmetrische Bauweise aus und gestattet die Anwendung rotierender Proben mit einem Volumen von nur einigen mm^3 .

Wie die Untersuchungen von ARNOLD¹⁾ und ANDERSON²⁾ zeigten, ist es bei der Kernresonanzspektroskopie vieler chemischer Verbindungen von besonderem Interesse, eine extrem hohe Auflösung zu erreichen. Im folgenden werden wir einen Spektrographen beschreiben, der ein routinemässiges Arbeiten bei einer Auflösung von 10^{-8} erlaubt und bei dem besondere Rücksicht auf die Tatsache genommen wurde, dass zur Strukturaufklärung organischer Stoffe oftmals nur wenige Milligramme Substanz zur Verfügung stehen. Hochauflösende Kernresonanzapparaturen haben insbesondere GUTOWSKY, MEYER und McCLURE³⁾ und ARNOLD¹⁾ beschrieben. Eine umfassende Literaturübersicht über Arbeiten auf dem Gebiete der Kernresonanz geben WERTZ⁴⁾ und ANDREW⁵⁾.

1. Einleitung.

Als Beobachtungstechnik der Kernresonanzphänomene wurde die stationäre Methode gewählt, da diese die bei weitem durchsichtigste Interpretation von komplizierteren Spektren erlaubt. In der Kernresonanz ist oft die Verwendung von Modulationsmethoden üblich, die eine gewisse Elimination von störenden Leakageschwankungen des B_1 -Feldes ermöglichen. Wir haben von solchen Metho-

den Abstand genommen, da die differentielle Abtastmethode mit moduliertem Feld und Niederfrequenz-Lockin-Verstärker bei sehr hohen Auflösungen sehr unpraktisch wird⁶⁾ und da wir eine Konstruktion finden konnten, die uns sämtlicher Leakage-Probleme (Übersprechen des Senders auf die Empfangsspule) enthebt.

Vorversuche mit der Purcell'schen Brückemethode ergaben bei Verwendung einer Twin-T-Brücke, dass für die hochauflösende Spektroskopie die Blochsche Kreuzspulentechnik⁷⁾ bei weitem vorzuziehen ist. Es zeigte sich, dass Leakageschwankungen und Mikrophonie bei einer geeigneten Konstruktion eines Kopfes nach der

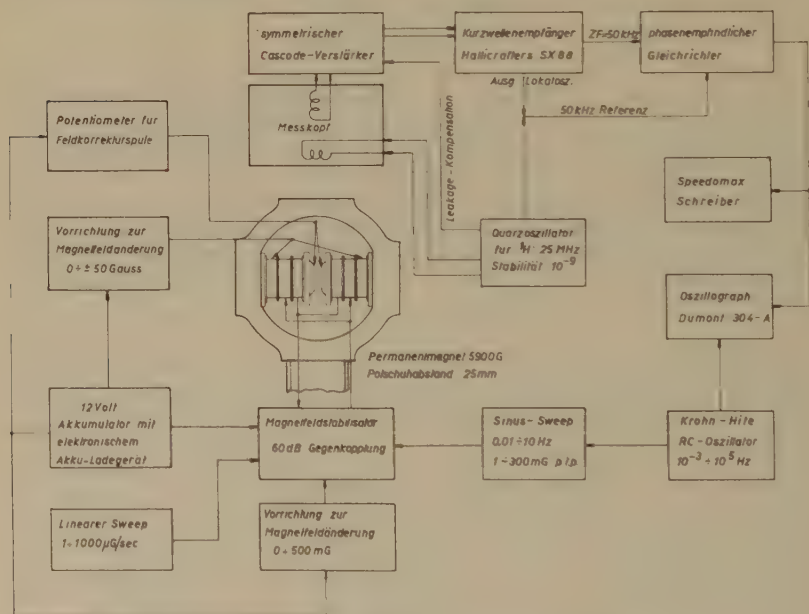


Fig. 1.

Blockschema des Kernresonanzspektrographen.

Kreuzspulentechnik völlig eliminiert werden können, während dies bei einer Brückentechnik zu wesentlichen Schwierigkeiten Anlass gibt.

Fig. 1 zeigt ein Blockschema der gesamten Apparatur. Ausser den weiter unten ausführlicher beschriebenen Apparaturen wurde unter anderem eine Vorrichtung vorgesehen, die eine exakte Feldänderung von ± 50 Gauss in Schritten von 5 mG und eine kontinuierliche Feldänderung von 0 bis 10 mG erlaubt. Der dazu (und für die Shimpulsen und für den linearen Sweep) benötigte Gleichstrom von max. 0,5 Amp. wird einem 12 Volt Akkumulator entnommen, der

durch ein spezielles, elektronisch kontrolliertes Ladegerät mit einer Genauigkeit von ± 1 mV auf derselben Spannung gehalten wird. Diese Einrichtung wurde sehr sorgfältig konstruiert, so dass hierdurch keine Feldschwankungen eingeführt werden, die grösser als $10 \mu\text{G}$ sind. Für Orientierungsversuche ist die Beobachtung auf einem Kathodenstrahl-Oszillographen (Dumont 304-A mit langer Nachleuchtdauer) sehr bequem. Der dazu benötigte oszillierende Sweep wird einem Krohn-Hite Oszillator 440-A entnommen, der Sweepfrequenzen bis unter $0,01$ Hz erlaubt und der eine ausserordentlich kurze Einschwingzeit aufweist. Mit einem Sweep einer Frequenz von $0,01$ Hz und einer Amplitude von 3 mG p.t.p. können selbst auf dem Oszillographen Kernresonanzspektren mit einer Auflösung*) von $3 \cdot 10^{-8}$ erreicht werden. Für das Arbeiten mit einem Recorder (Speedomax S 60000 mit 1 sec Zeitkonstante; für Spektren, die keine hohe Auflösung erfordern, kann ein rascherer Schreiber Verwendung finden) dient ein linearer Sweep, der kontinuierlich von 1 bis $1000 \mu\text{G/sec}$ eingestellt werden kann und der im Magnetfeldstabilisator erzeugt wird)⁸.

2. Magnet.

21. *Allgemeines.* Zur Erzeugung des benötigten, sehr homogenen Magnetfeldes von einigen Kilogauss wählten wir einen Permanentmagneten. Die Verwendung eines Elektromagneten hätte den bedeutenden Vorteil, Kernresonanzexperimente bei verschiedenen Feldern durchführen zu können, was für die Unterscheidung des chemical shifts von der Spin-Spin-Wechselwirkung von Interesse ist. Die übrigen Vorteile eines Elektromagneten, wie höhere erreichbare magnetische Feldstärke und geringerer magnetischer Streufluss, sind gegenüber einigen beachtlichen Vorteilen eines Permanentmagneten nicht zu überschätzen. Als den wesentlichsten Vorteil eines Permanentmagneten möchten wir die absolute geometrische Stabilität des Magnetfeldes bezeichnen, die mit einem Elektromagneten wohl nie in dem Masse erreicht werden kann. Bei unserem Magneten war der Feldverlauf jederzeit innerhalb der Messgenauigkeit ($0,1 \text{ mm}$ und 1 mG) reproduzierbar. Die Behauptungen in der Literatur, dass auch bei einem Permanentmagneten die homogenste Stelle im Laufe der Zeit wandere, sind wahrscheinlich auf eine ungeeignete mechanische Konstruktion des Magneten oder auf ferromagnetische Verunreinigungen der Polschuhe oder des Kopfes

) Unter Auflösung verstehen wir immer die relative Halbwertsbreite $2 \omega_2^/\omega_0$ einer Kernresonanzlinie, deren Relaxationszeit $T_2 = 1/\omega_2$ so gross ist, dass $\omega_2 \ll \omega_2^*$ gilt ($\omega_0 =$ Kreisfrequenz des B_1 -Feldes).

zurückzuführen. Die Stabilität der homogensten Stelle des Magnetfeldes ist selbstverständlich bei routinemässiger Arbeit mit hoher Auflösung von grosser Bedeutung. Dagegen möchten wir betonen, dass die inhärente zeitliche Stabilität des Betrages der Feldstärke eines Permanentmagneten nur bei einer Auflösung bis ca. 10^{-7} gegenüber einem Elektromagnet Vorteile bietet. Der hohe Temperaturkoeffizient des Magnetmaterials (0,02% pro $^{\circ}\text{C}$) und störende Magnetfelder der Umgebung machen die Aufnahme eines Kernresonanzspektrums mit einer Auflösung von z. B. 10^{-8} auch in den ruhigsten Stunden der Nacht zu einem schwierigen Unternehmen. An anderer Stelle⁸⁾ werden wir einen Magnetfeldstabilisator beschreiben, der die Aufnahme von Spektren mit einer Auflösung von 10^{-8} auch tagsüber erlaubt.

22. *Konstruktion des Permanentmagneten**). Die Magnetisierung des Magneten (vgl. Fig. 2) wird durch zwei Ticonalzyylinder von je 18 cm Länge und 18 cm Durchmesser erzeugt. (Ticonal ist ein Magnetmaterial ähnlich Alnico V mit einer Remanenz von 12 600 Gauss und einer Koerzitivkraft von 580 Oe und einem maximalen BH bei $B = 9800$ Gauss und $H = 480$ Oe.) Die Ticonalzyylinder wurden aus je 6 zylindrischen Scheiben von 3 cm Länge mit Araldit zusammengeklebt. Direkt auf die Ticonalkörper wurden 4 cm dicke Polschuhe aus Armco angebracht, die durch 2 cm dicke Aluminiumscheiben mittels unmagnetischen Schrauben aus V2A am Joch befestigt wurden. Die Polschuhe haben die Form eines Kegelabschnittes (Kegelwinkel 45° , Durchmesser 180 mm resp. 147 mm) um eine gegenüber zylindrischen Polschuhen etwas höhere Feldstärke zu erreichen. Nach der groben mechanischen Bearbeitung der Polschuhe wurden diese in einer Vakuum-Wasserstoffatmosphäre während 4 Stunden auf $980 \pm 10^{\circ}\text{C}$ geglüht (Anheizzeit 5 Stunden, Abkühlzeit von 980°C auf 300°C : 13 Stunden), wobei besonders darauf geachtet wurde, dass nicht durch Fettspuren die Oberfläche der Polschuhe zementiert wurde. Durch diesen Glühprozess wird bei dem verwendeten sehr reinen Eisen eine sehr grobkörnige Struktur erzeugt. Die etwa vertretene Auffassung, dass diese Grobkörnigkeit für die Homogenität des Magnetfeldes schädlich sei, scheint uns

*) Die Herstellung des Jochs wurde von der Firma G. Fischer AG., Schaffhausen, die der Ticonalkörper von den Eisenwerken von Roll, Klus ausgeführt. Die umfangreichen Schleifarbeiten für die Planparallelität der Ticonalzyylinder und der Polschuhe führte die Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon, Bührle & Co. aus und die Bearbeitung der Polschuhe auf optische Flächenqualität geschah durch die Firma Wild, Verkaufsgesellschaft AG., Heerbrugg. Die Magnetisierung des montierten Magneten wurde durch die Maschinenfabrik Oerlikon ausgeführt.

nicht zutreffend. Inhomogenitäten können durch Verunreinigungen entstehen, die sich an den Korngrenzen ansammeln. Ein sehr reines Material bedingt aber eine gewisse Grobkörnigkeit, die zufolge der kubischen Kristallstruktur des Eisens belanglos ist. Nach dieser Behandlung wurden die Polschuhe mit Co^{60} auf Riss- und Lunkerfreiheit untersucht*), fein überschliffen und sehr sorgfältig geläppt.

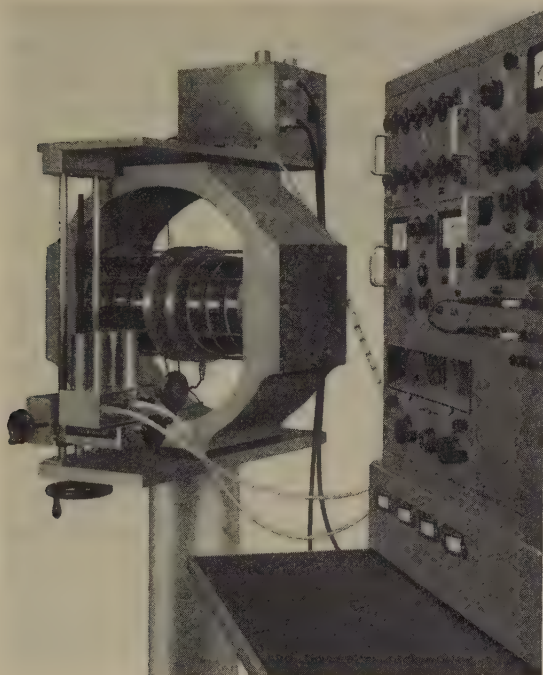


Fig. 2

Permanentmagnet (mit Messkopf, Cascadevorverstärker und Quarzsender).

Durch diesen Prozess konnte eine kratzerfreie Oberfläche erzielt werden, die auf einen Viertel der Lichtwellenlänge eben war und eine rms-Streuung von ca. 0,1 bis 0,15 μ aufwies. Auf eine theoretische Analyse der Wichtigkeit der Oberflächengüte der Polschuhe kommen wir in der folgenden Arbeit zurück⁹⁾. Aus Stabilitätsgründen haben wir keine Einrichtung vorgesehen, die am fertigen Magneten eine Änderung der gegenseitigen Parallelität der Polschuhe ermöglichen würde. Durch genaueste Herstellung aller

*) Wir danken Herrn Dr. W. EPPRECHT, EMPA für die Ausführung der Durchstrahlungen.

kritischen Teile konnte erreicht werden, dass die Abweichung von der Planparallelität der beiden Polschuhe im fertigen, unmagnetisierten Magneten sicher kleiner als $\pm 1 \mu$ war. Durch die Magnetisierung (2×150 Windungen Kupferdraht 25 mm^2 Querschnitt, 1000 Amp. während 10 sec) hatte sich die Planparallelität nicht nachweisbar geändert. Nach dem Magnetisieren hatte der Magnet eine Feldstärke von ca. 6200 Gauss (Polschuhabstand: 25 mm), welche dann zur Stabilisierung auf ca. 5900 Gauss erniedrigt wurde. Für Zwecke der Feldänderung (Bias, Sweep usw.) wurden insgesamt 6 Spulen zu je 1000 Windungen direkt auf die Ticonalkörper angebracht, die pro Serie-Doppelspule eine Feldänderung von ca. 0,25 Gauss pro mA erlauben. Durch die eben erwähnte Stabilisierung wurde erreicht, dass mittels dieser Spulen das Magnetfeld *reversibel* um ± 100 Gauss geändert werden kann (Abweichung von der Reversibilität bei einer Feldänderung von 50 Gauss ist kleiner als 1 mG).

23. *Homogenität des Magnetfeldes.* Die z -Komponente des Feldvektors eines beliebigen axialsymmetrischen Magnetfeldes lässt sich in der Umgebung des Ursprungs immer darstellen als

$$B_z(\varrho, z) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k (\varrho^2 + z^2)^{k/2} P_k[(1 + \varrho^2/z^2)^{-1/2}]$$

wobei P_k das k -te Legendresche Polynom ist und $\varrho = (x^2 + y^2)^{1/2}$ und z Zylinderkoordinaten sind. Bei einem Feld mit einer Spiegelebene bei $z = 0$ verschwinden alle Koeffizienten mit ungeradem Index, $c_{2k+1} = 0$. Experimentell wurde bei dem beschriebenen Permanentmagneten gefunden, dass sich im Bereich $0 \leq |z| \leq 5 \text{ mm}$ und $0 \leq \varrho \leq 20 \text{ mm}$ das Feld innerhalb der Messgenauigkeit ($\pm 0,1 \text{ mm}$ und $\pm 1 \text{ mG}$) durch ein axialsymmetrisches Feld 2. Ordnung darstellen lässt:

$$B_z(\varrho, z) = B_0 + B_2(\varrho^2 - 2z^2)$$

$$B_0 = 5873 \text{ Gauss}$$

$$B_2 = 1,01 \text{ mG/mm}^2$$

Dieses Resultat zeigt, dass durch genügend genaues Herstellen des Magneten ein sehr genau axialsymmetrisches Feld hergestellt werden kann, dass die Einflüsse des Joche vernachlässigbar sind und dass es unnötig ist, die Planparallelität der Polschuhe adjustierbar zu machen. Dieses Feld ergibt mit einer kugelförmigen Probe von 1 mm Radius im Sattelpunkt des Magnetfeldes nach den Resultaten von I¹⁰), Kap. 12, eine Halbwertsbreite von ca. 1 mG, sofern die natürliche Linienbreite klein gegen 1 mG ist. Dies konnte mit Wasser als

Probe bestätigt werden, ebenso die in I für ein axialsymmetrisches Feld 2. Ordnung berechnete Linienform.

Dieses Resultat zeigt, dass ohne Korrektur des Magnetfeldes eine Auflösung von 10^{-7} bei unserem Magneten kaum überschritten werden kann.

Durch die Verwendung von speziellen current shims (Feldkorrekturspulen) konnte jedoch in einfacher Weise eine weit höhere Feldhomogenität erreicht werden. Auf die Berechnung und Konstruktion solcher current shims kommen wir in einer folgenden Arbeit⁹⁾ eingehend zurück.

3. Quarzsender.

Es ist wünschenswert und auch möglich, den Sender so zu konstruieren, dass er Auflösungsvermögen und Stabilität der gesamten Kernresonanzapparatur praktisch nicht beeinträchtigt. Das heisst aber bei einer Auflösung von 10^{-8} , dass eine Stabilität von ca. 10^{-9} über die Messzeit erreicht werden muss. Man kann zeigen¹¹⁾, dass bei einem idealen linearen Oszillator, der als einzige Störeffekte Johnson- und Shot-Rauschen aufweist, die Linienbreite $\Delta\omega$ (Halbwertsbreite im Spektrum) des Oszillatorausgangs gegeben ist durch

$$\Delta\omega/\omega_0 \cong (\pi/4)\omega_0(R/S)^2Q^{-2}$$

wobei ω_0 die Zentrumsfrequenz, Q die Güte des Schwingkreises, S die effektive Amplitude der Schwingung an einer bestimmten Stelle im Oszillator und R die effektive Amplitude des Rauschens pro Einheit der Bandbreite in der Nähe von ω_0 ist. Dabei ist R an derselben Stelle wie S zu messen, aber bei geöffnetem Gegenkopplungskreis. Eine Auswertung dieser Relation unter vernünftigen Signal-Rausch-Verhältnissen zeigt, dass bei einer Güte des Quarzes in der Grössenordnung von $Q \approx 10^5$ die relative Linienbreite bei weitem kleiner als 10^{-10} ist. Der Quarzkristall selbst hat eine inhärente Instabilität seiner Resonanzfrequenz, die aber für kurze Zeitperioden ebenfalls vernachlässigbar klein zu sein scheint. Diese Abschätzungen zeigen, dass es möglich sein muss, bei geeigneter Konstruktion des Senders ausserordentlich grosse kurzzeitige Stabilitäten zu erreichen. Prinzipiell sind die elektronischen Instabilitäten (Schwankungen der Röhrenkapazitäten, Phaseninstabilitäten) bei tiefen Frequenzen (z. B. zwischen 0,1 und 2 MHz) wesentlich kleiner als bei höheren (z. B. 25 MHz), so dass es naheliegend wäre, Frequenzvervielfacher zu benutzen. Abschätzungen zeigen aber, dass beim Vervielfachungsprozess u. U. recht beachtliche Linienverbreiterungen auftreten können, die nur durch sorgfältigste Konstruktion des Vervielfachers

lierung des Quarzes von der Umgebung eine hohe thermische Zeitkonstante zu erreichen. Auf diese Weise (Zeitkonstante ca. einige Stunden) konnte erreicht werden, dass bei einer Frequenz von 25 MHz der Drift kleiner als 10^{-4} Hz/sec wird, was auch bei den kleinsten Sweepgeschwindigkeiten (5μ G/sec entsprechend ca. $2 \cdot 10^{-2}$ Hz/sec) vernachlässigbar ist.

4. Kopf und Hochfrequenzverstärker.

41. *Konstruktion des Kopfes.* Durch die von der Luft verschiedene magnetische Suszeptibilität des Konstruktionsmaterials des Kopfes können ganz erhebliche Feldverzerrungen eingeführt werden. Um eine Abweichung von der Axialsymmetrie des Magnetfeldes durch Suszeptibilitätseffekte auf ein Minimum zu reduzieren, wurde die Konstruktion des Kopfes so weit als irgendwie möglich axialsymmetrisch ausgeführt. Aus diesem Grunde haben wir auch von der Verwendung der üblicherweise angewandten Paddels zur Leakagerekompensation abgesehen. Als Konstruktionsmaterial diente reines Elektrolytkupfer und Plexiglas, die beide beinahe dieselbe Suszeptibilität aufweisen. Es versteht sich, dass nach der mechanischen Herstellung die Einzelteile des Kopfes mit äusserster Sorgfalt von anhaftenden Spuren von ferromagnetischen Materialien gereinigt werden müssen. Ein sehr scharfes Kriterium dafür, ob durch den Kopf keine magnetischen Inhomogenitäten eingeführt wurden, besteht darin, dass man in einem exakt axialsymmetrischen Feld 2. Ordnung (ohne Verwendung von Shims) einen Kernresonanzversuch mit reinem Wasser oder reinem Benzol durchgeführt. Ohne Rotation der Probe soll dann die homogenste Stelle mit einer Abweichung von max. $\pm 0,2$ mm im Sattelpunkt des Feldes liegen, ferner soll die in I^{10} , Kap. 12, für ein axialsymmetrisches Feld berechnete Linienbreite und Linienform beobachtet werden. Lässt man dann an dieser Stelle die Probe rotieren, so soll die Linienbreite um den theoretisch zu erwartenden Faktor 2 verringert werden, wobei die Asymmetrie der Linienform umgekehrt sein soll als im Fall der nichtrotierenden Probe. Dieser Test ist äusserst empfindlich auf kleine Feldstörungen und ein positiver Ausfall kann als sichere Garantie dafür gelten, dass mit einem solchen Kopf nach der Korrektur der 2. Ordnung des Feldes durch Shims eine um eine Grössenordnung höhere Auflösung erreicht werden kann.

Dieser Test findet seine Begründung darin, dass ein beliebiges axialsymmetrisches Feld B_z dargestellt werden kann als

$$B_z(r, \vartheta) = \sum_{\gamma=0}^{\infty} c_{\gamma} r^{\gamma} P_{\gamma}(\cos \vartheta)$$

Rotiert man um die y -Achse, so entspricht dies der Mittelung des Feldes über den Rotationswinkel $\varphi = \text{Arc tg}(z/x)$. Man erhält für

$$B_z^R = \int_0^{2\pi} B_z d\varphi$$

$$B_z^R(r, \Theta) = \sum_{\gamma=0}^{\infty} c_{2\gamma}^R r^{2\gamma} P_{2\gamma}(\cos \Theta)$$

wobei

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad z = r \cos \vartheta, \quad y = r \sin \vartheta$$

$$c_{2\gamma}^R = c_{2\gamma} (-1)^\gamma \binom{2\gamma}{\gamma} 2^{-2\gamma}$$

Speziell ist:

$$c_0^R = c_0$$

$$c_2^R = -1/2 c_2$$

$$c_4^R = 3/8 c_4$$

Das heisst also, dass der Rotationsmittelwert eines ursprünglich genau quadratischen Feldes ($c_n = 0$ für $n > 2$) wiederum ein quadratisches Feld darstellt, dessen Inhomogenität nur halb so gross ist und das umgekehrte Vorzeichen aufweist wie das ursprüngliche Feld.

Fig. 4 zeigt eine Skizze des verwendeten Kopfes. Die Empfängerspule E (10 Windungen 0,3 mm Durchmesser Cu, $Q = 105$) wurde aus speziell eisenfreiem, unmagnetischem Kupferdraht gewickelt, wobei speziell auf gute Symmetrie der Kapazität gegen Masse geachtet wurde. Die Spulenimpedanz ergibt mit dem nachfolgenden Cascadeverstärker bei 25 MHz einen optimalen Rauschfaktor¹⁴). Die 4 Senderspulen S sind so geschaltet, dass das entstehende Hochfrequenzfeld B_1 senkrecht zur Spulennachse der Empfängerspule steht. Die exakte Orthogonalität kann durch Drehen des Plexiglasringes R , auf dem die Senderspulen gewickelt sind, eingestellt werden. Diese Einstellung muss nur ein einziges Mal nach der Montage des Kopfes erfolgen und wird dann durch Zusammenschrauben der beiden Kopfhälften fixiert. Diese Justierung ist sehr leicht vorzunehmen und bleibt über beliebig lange Zeiten stabil. Durch diese Prozedur wird weitaus der grösste Teil der Leakage auf eine äusserst stabile Weise kompensiert.

42. *Leakage-Kompensation und Hochfrequenzverstärkung.* Aus Gründen der Stabilität fanden wir es als vorteilhaft, das Übersprechen des B_1 -Senderfeldes (Leakage) weitmöglichsst zu reduzieren. Im Gegensatz zu der üblichen Kernresonanztechnik reduzieren wir die Leakagespannung weit unter die Signalspannung eines Kern-

induktionsexperiments (praktisch immer bis unter den Rauschpegel). Durch dieses Vorgehen kommt man um die Schwierigkeiten, die eine schwankende Leakage-Spannung mit sich bringt und es

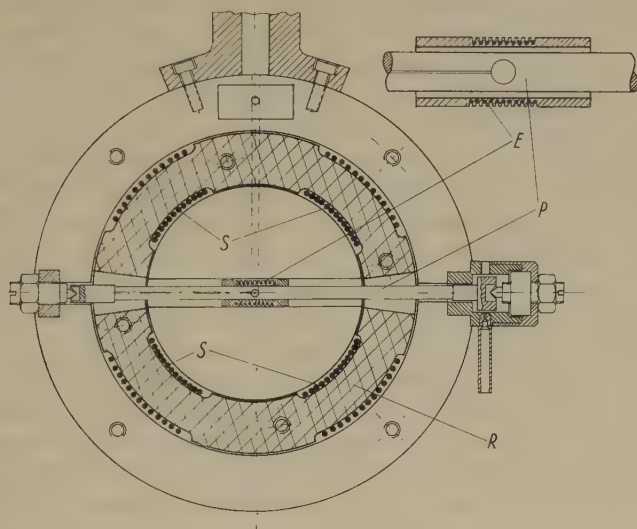


Fig. 4.

Messkopf (geöffnet mit Schnitt durch die Empfänger- und Senderspule) (E = Empfängerspule, S = Senderspule, R = Plexiglasring, P = Probenhalter).

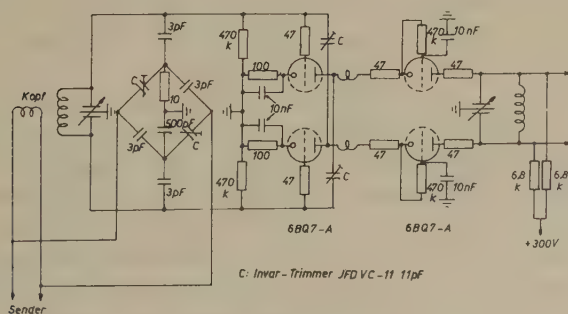


Fig. 5.

Prinzipschema des Cascodevorverstärkers
mit elektronischer Leakagekompensation

erlaubt, von einer Modulation des B_0 -Feldes abzusehen. Eine vollständige Leakagekompensation durch Drehen der Senderspulen ist bei unserem Kopf tatsächlich möglich, aber im allgemeinen zu mühsam zu erreichen. Wir kompensieren daher mechanisch nur den

weitaus grössten Teil der Leakage-Spannung und führen den exakten Nullabgleich elektronisch mit einer Brückenschaltung durch. (Vgl. Fig. 5.)

Der symmetrische Senderausgang wird ausser auf die Sender-spulen auch auf eine Brücke im Cascode-Vorverstärker geführt, die eine Rückführung einer durch zwei sehr stabile JFD-Trimmer (Quarz-Invar) nach Betrag und Phase einstellbaren Spannung auf den Eingang des Cascode-Vorverstärkers ermöglicht. Diese Leakage-kompensation hat sich zusammen mit der erwähnten Konstruktion des Kopfes ausserordentlich gut bewährt, die Stabilität ist so hoch, dass die Leakage während vielen Tagen ohne Nachstellung vollständig kompensiert bleibt. Der Cascodeverstärker ist zur Vermeidung von äusseren Störeinflüssen symmetrisch ausgeführt, sonst aber von konventioneller Bauart. Die Leistungsverstärkung des Vorverstärkers beträgt ca. 50000, die Spannungsverstärkung ca. 15, die Noise-figure ca. 1,5 dB. Dieser Vorverstärker ist mit dem Kopf fest zusammengebaut und durch ein symmetrisches Kabel mit einem kommerziellen Kurzwellenempfänger (Hallicrafters SX 88) verbunden, der eine Spannungsverstärkung von max. 150 dB ermöglicht und dessen auf 50 kHz konvertiertes Signal direkt einem phasenempfindlichen Detektor zugeführt wird.

43. *Proben.* Zwischen der Probeflüssigkeit und dem Material des Probenhalters bestehen immer gewisse Unterschiede in der magnetischen Suszeptibilität. In einwandfreier Weise kann eine daraus resultierende Feldverzerrung nur vermieden werden, falls das Probenvolumen die Form eines Ellipsoids hat. Die Herstellung des Probenkörpers aus Plexiglas oder dergleichen führt zu ernsthaften Schwierigkeiten der Verunreinigung durch Spuren von ferromagnetischem Material. Daher wurde der Probenhalter *P* (vgl. Fig. 4) aus einem 3 mm dicken Glasstab hergestellt, der ungefähr in der Mitte einen sphärischen Hohlraum von 1 bis 2,5 mm Durchmesser besitzt, welcher durch eine Kapillare von ca. 0,1 mm Durchmesser mit der Probensubstanz gefüllt werden kann. Das Füllen der Probe geschieht in einfacher Weise durch Evakuieren. Diese Methode erlaubt eine einwandfreie Füllung, auch wenn nur wenige Milligramme der zu untersuchenden Substanz vorhanden sind, ebenso kann die Probe leicht direkt unmittelbar anschliessend an eine Hochvakuumdestillation eingefüllt werden. Mittels zweier Plexiglashalterungen sind auf beiden Seiten der Glasprobe zwei Saphirlagersteine befestigt, die die Rotation¹⁵⁾ der Probe um zwei im Kopf befestigte Spitzen aus Berylliumbronce erlauben. Durch eine einfache Luftturbine kann so eine sehr ruhige Rotation mit Umdrehungszahlen

von über 20000 U/min erreicht werden. Der Fillingfaktor (definiert als Verhältnis der effektiv induzierten Spannung zu derjenigen Spannung, die induziert würde, wenn die ganze Spule mit Probenmaterial gefüllt wäre) einer kugelförmigen Probe mit dem Radius im Mittelpunkt einer zylindrischen Empfängerspule der Länge L und dem Durchmesser D berechnet sich zu*)

$$\eta = (2/3) (d/D)^3 \{ D/3 L + [1 + (L/D)^2]^{1/2} \}$$

Daraus ist zu ersehen, dass der Fillingfaktor ein Maximum wird, wenn $L = D$ ist, in diesem Falle ist $\eta = 0,694(d/D)^3$. Verwendet man in dem beschriebenen Kopf ($L = D = 4,75$ mm) eine Probe mit dem Durchmesser $d = 2,0$ mm, so ergibt sich ein Fillingfaktor von $\eta = 0,052$. Dies mag auf den ersten Blick klein erscheinen, für hohe Auflösungen hat es aber keinen Sinn, ein besseres η anzustreben, da dies nur eine Linienverbreiterung durch die Strahlungsdämpfung ergeben würde. Die Feststellung von BLOEMBERGEN und POUND¹⁶⁾, dass bei der stationären Methode keine Strahlungsdämpfung auftritt, ist, wie bereits ARNOLD¹⁾ angemerkt hat, unrichtig. Man findet, dass bei Berücksichtigung der Strahlungsdämpfung in den stationären Lösungen der Blochschen Gleichungen die Grösse $\omega_2 = 1/T_2$ durch $\omega_2 + \omega_S$ zu ersetzen ist, wobei

$$\omega_S = |\gamma| \mu_0 M_0 \eta Q/2$$

(M_0 = Kernmagnetisierung, Q = Güte des Eingangskreises, γ gyromagnetisches Verhältnis der Kerne). Für Wasser findet man z. B. bei einem Feld von 6000 Gauss

$$\omega_S = Q \eta \cdot 0,32 \text{ sec}^{-1}$$

was in unserem Falle ($Q = 105$, $\eta = 0,052$) bereits eine zusätzliche Linienbreite von 130 μG ergibt. Wenn also nicht kleinere Proben verwendet werden, kann für Wasser wegen der Strahlungsdämpfung eine Auflösung von $2 \cdot 10^{-8}$ nicht überschritten werden. Für die meisten organischen Substanzen ist jedoch die Situation wesentlich günstiger und es ist dann auch bei einer Auflösung von 10^{-8} meist möglich, mit einem ηQ von ca. 5 bis 10 zu arbeiten.

5. Phasenempfindlicher Detektor.

Die vollständige Reduktion der B_1 -Leakagespannung macht zur Unterscheidung von Dispersions- und Absorptionssignalen die Verwendung eines phasenempfindlichen Detektors notwendig. Fig. 6

*) Die in der Literatur angegebenen Relationen sind oft inkorrekt.

zeigt die verwendete Schaltung. Mit denselben Lokaloszillatoren, mit denen das Zwischenfrequenzsignal e_s gewonnen wird, wird durch Konversion aus der Senderfrequenz ein Referenzsignal e_R von 50 kHz und einer Amplitude von ca. 100 V rms gewonnen. Durch einen Phasenschieber ist dieses Referenzsignal zudem noch in der Phase genau einstellbar. Die Potentiometer P_1 und P_2 dienen zur exakten Symmetrisierung des Detektors. Der Ausgang des Detektors wird über einen Kathodenfolger direkt den Anzeigergeräten zugeführt. Durch das Arbeiten bei der tiefen Frequenz von 50 kHz und bei relativ hoher Spannung wird eine grosse Stabilität erreicht.

Für die Ausgangsspannung $e_0(t)$ des beschriebenen phasenempfindlichen Detektors erhält man bei einer Referenzspannung von $e_R \cos(\omega_0 t - \varphi)$ aus einem beliebigen Eingangssignal $e_s(t)$

$$e_s(t) = e_1(t) \cos \omega_0 t + e_2(t) \sin \omega_0 t + r(t)$$

wobei $r(t) = \int R(\omega) e^{i\omega t} d\omega$ der additive Rauschanteil sei, bei der für ein trägerfrequentes System selbstverständlichen Voraussetzung,

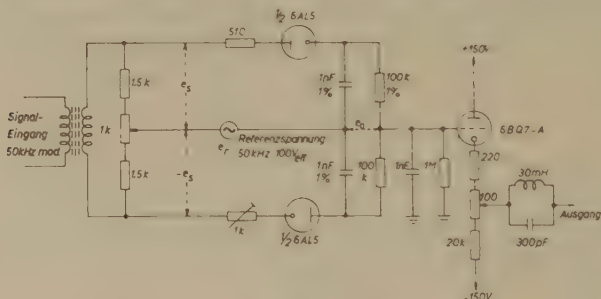


Fig. 6.

Prinzipschema des phasenempfindlichen Detektors.

dass das Spektrum des Eingangssignals keine Frequenzen von höher als $2 \omega_0$ enthalte:

$$e_0(t) = u(t) \left\{ 1 + \frac{1}{2} (u/e_R)^2 + O(u/e_r)^4 \right\}$$

mit:

$$u(t) = e_1(t) \cos \varphi + e_2(t) \sin \varphi + \int_{-\omega_0}^{+\omega_0} [R(\omega_0 + \omega) + R^*(\omega_0 - \omega)] e^{i\omega t} d\omega$$

Macht man also die Referenzspannung genügend gross, so dass $u \ll e_R$, so stellt dieser Detektor einen idealen phasenempfindlichen Detektor dar. Neben den bekannten¹¹⁾ Vorteilen, die die Verwendung eines phasenempfindlichen Detektors für die Kernresonanz mit sich bringt, ist aus obiger Gleichung ersichtlich, dass dieser Detektor bezüglich des Signal-Rauschverhältnisses optimal arbeitet. Im Gegensatz zu den üblichen linearen oder quadratischen Detektoren werden

hier keine Kreuzmodulationsterme eingeführt, was zu einer ganz bedeutenden Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses führen kann und dieses überdies unabhängig von der Bandbreite des Hochfrequenzverstärkers macht. Ist beispielsweise die Bandbreite des Hochfrequenzverstärkers 10 kHz und die Bandbreite des auf den Detektor folgenden NF-Filters 1 Hz, und beträgt das Signal- zu Rauschverhältnis für ein bestimmtes Signal mitweisem Rauschen am Ausgang eines quadratischen Detektors¹⁸⁾ 0 dB, so ergibt eine phasenempfindliche Demodulation immer noch ein Signal- zu Rauschverhältnis von ca. 25 dB. Experimentell wurde bei der beschriebenen Apparatur gefunden, dass die Rauschzahl (definiert als Verhältnis von Signal- zu Rauschleistung am Ausgang des Detektors bezüglich derjenigen am Eingang des Cascadeverstärkers) der gesamten Apparatur 2 dB nicht übersteigt.

6. Resultate.

Im beschriebenen Spektrographen konnte eine Auflösung (definiert als relative Halbwertsbreite) von $1 \cdot 10^{-8}$ erreicht werden. Fig. 7 zeigt ein Spektrum von Äthylalkohol mit dieser Auflösung, wobei bereits einzelne Linien mit ihrer natürlichen Linienbreite erscheinen. Um eine derart hohe Auflösung zu erreichen, muss die Substanz frei von dem paramagnetischen Sauerstoff sein. Damit bei einer Auflösung von $1 \cdot 10^{-8}$ keine Einschwingvorgänge auftreten, muss bei einem Feld von 6000 Gauss die Sweepgeschwindigkeit auf max. $10 \mu \text{ G/sec}$ beschränkt werden, wodurch i. A. recht lange Messzeiten erforderlich werden (z. B. dauerte die Aufnahme des Spektrums von Fig. 7 40 Minuten). Wesentlich einfacher und auch für den Routinebetrieb geeignet ist eine Auflösung



Fig. 7.

Protonenresonanzspektrum von Äthylalkohol (mit Spuren Salzsäure) bei einer Auflösung von $1 \cdot 10^{-8}$.

von $3 \cdot 10^{-8}$. Einerseits muss dann bei den meisten Substanzen keine Rücksicht mehr genommen werden auf die Löslichkeit des Sauerstoffs in der Probesubstanz, wodurch eine spezielle Probenvorbereitung wegfällt. Andererseits ist dann eine Sweepgeschwindigkeit von $100 \mu\text{G}/\text{sec}$ zulässig, was zu Messzeiten führt, die auch im Routinebetrieb akzeptabel sind.

Wir danken der Emil-Barell-Stiftung zur Förderung der medizinisch-wissenschaftlichen Forschung (für die Schenkung der beträchtlichen für den Bau des Spektrographen benötigten Mittel), dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften (Projekt 201 und 721) und der Firma Hoffmann-La Roche & Cie. AG., Basel für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir den Firmen G. Fischer AG., Schaffhausen (Schenkungen des Stahlgussjochs), Eisenwerke von Roll (Schenkungen der Ticonalkörper), Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon, Bührle & Co. und Wild, Verkaufsgesellschaft AG., Heerbrugg (kostenlose Ausführung von Schleifarbeiten) und endlich der Maschinenfabrik Oerlikon (Magnetisierung).

Literaturverzeichnis

- ¹⁾ J.T. ARNOLD, CERN-Rapport 55-18, Genf, 1.9.1955, Phys. Rev. **102**, 136 (1956).
- ²⁾ W.A. ANDERSON, CERN-Rapport 55-18, Genf, 1.9.1955, Phys. Rev. **102**, 15 (1956).
- ³⁾ H. S. GUTOWSKY, L. H. MEYER, R. E. McCLURE, Rev. Sci. Instr. **24**, 644 (1953).
- ⁴⁾ J. E. WERTZ, Chem. Revs. **55**, 829 (1955).
- ⁵⁾ E. R. ANDREW, Nuclear Magnetic Resonance (Cambridge 1955).
- ⁶⁾ Eine von K. HALBACH, Helv. Phys. Acta **29**, 37 (1956) vorgeschlagene Seitenbandtechnik hätte diese Nachteile nicht.
- ⁷⁾ F. BLOCH, W. W. HANSEN, M. E. PACKARD, Phys. Rev. **70**, 474 (1946).
- ⁸⁾ Eine ausführliche Beschreibung dieses Magnetfeldstabilisators folgt in Rev. Sci. Instr., im Druck, **28**, (July 1957).
- ⁹⁾ H. PRIMAS und Hs. H. GÜNTHARD, Helv. Phys. Acta, **30**, 331 (1957).
- ¹⁰⁾ H. PRIMAS, Helv. Phys. Acta, **30**, 297 (1957).
- ¹¹⁾ R. M. LERNER, Proc. Nat. Electronics Conf. **7**, 275 (1951). Eine allgemeine Theorie der Linienbreiten bei Oszillatoren gibt A. N. MALAKHOV, J. Exp. Theor. Phys. USSR **30**, 884 (1956).
- ¹²⁾ Literaturangaben über hochstabile Oszillatoren siehe z.B. bei P.G. SULZER, Proc. IRE, Juni 1955; A. SCHEIBE, Z. f. angew. Physik **8**, 175 (1956). ETZ A **76**, 153 (1955).
- ¹³⁾ J. K. CLAPP, Proc. IRE **36**, 356 (1948). **42**, 1295 (1954); G. G. GOURIET, Wireless Eng. **27**, 105 (1950).
- ¹⁴⁾ Minimal noise circuits sind z. B. in G. E. VALLEY, H. WALLMANN, Vacuum Tube Amplifiers (Rad. Lab. Ser. Vol 18) (New York 1948) ausführlich behandelt.
- ¹⁵⁾ Die Feldhomogenisierung durch die Rotation der Probe wurde z.B. von F. BLOCH, Phys. Rev. **94**, 497 (1954) behandelt. Vgl. auch W.A. ANDERSON, J. T. ARNOLD, Phys. Rev. **94**, 297 (1954), H. Y. CARR, THESIS, Harvard University 1952.
- ¹⁶⁾ N. BLOEMBERGEN und R. V. POUND, Phys. Rev. **95**, 8 (1954). Dagegen gibt N. M. POMERANTSEV, J. Exp. Theor. Phys. USSR **29**, 375 (1955) eine richtige Theorie.
- ¹⁷⁾ Die Verwendung eines phasenempfindlichen Detektors für die Kernresonanz wurde von E. B. BAKER, Rev. Sci. Instr. **25**, 390 (1954) vorgeschlagen.
- ¹⁸⁾ Das Powerspektrum am Ausgang eines quadratischen Detektors wurde z. B. von S. O. RICE, Bell System Techn. J. Vol. **23** und **24**, angegeben. Vgl. auch J. L. LAWSON, G. E. UHLENBECK, THRESHOLD SIGNALS (Rad. Lab. Ser. Vol. 24) (New York 1950), S. 59.

Herstellung sehr homogener axialsymmetrischer Magnetfelder

von H. Primas und Hs. H. Günthard

Organ.-chem. Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

(27. III. 1957.)

Zusammenfassung. Eine Methode zur Herstellung von extrem homogenen Magnetfeldern (Homogenität in der Grössenordnung $1:10^{-8}$) wird diskutiert. Es wird theoretisch gezeigt, wie durch einfache Strom-Shims geeigneter Grösse der Randabfall bei axialsymmetrischen Magnetfeldern kompensiert werden kann. Die Theorie wird experimentell an einem praktischen Beispiel verifiziert. Der Einfluss der stochastischen Unebenheiten der Polschuhe auf die Homogenität des Magnetfeldes wird mittels statistischer Methoden berechnet und die Konsequenzen für den Fall eines Kernresonanz-Experimentes mit hoher Auflösung werden diskutiert.

Um die in der Kernresonanzspektroskopie durch die oft extrem kleine natürliche Linienbreite vieler Substanzen mögliche sehr hohe Auflösung experimentell erreichen zu können, werden Magnetfelder benötigt, die über ein Probevolumen von ca. $0,1 \text{ cm}^3$ eine Homogenität in der Grössenordnung von $1:10^8$ aufweisen. Die bei der Realisierung eines solchen Magneten auftretenden Schwierigkeiten sind im wesentlichen durch die endliche Ausdehnung der Polschuhe (Randeffekte) und durch die Unebenheiten der Polschuhoberflächen bedingt. Die Korrektur der Randeffekte kann in einfacher Weise mittels geeignet konstruierter Current-Shims erzielt werden, worauf im 1. Kapitel näher eingegangen sei. Kapitel 2 gibt eine theoretische Analyse der Effekte der Unebenheiten der Polschuhe.

1. Inhomogenitäten eines Magnetfeldes im Grossen.

11. Notwendigkeit der Verwendung von Korrektorschims.

In der vorangehenden Arbeit¹⁾ wurde ein für die hochauflösende Kernresonanzspektroskopie verwendeter Permanentmagnet beschrieben, der ein in der Nähe des Zentrums sehr genau axialsymmetrisches Magnetfeld liefert. Der Feldverlauf dieses Magneten ist

bei einer Messgenauigkeit von ± 0.1 mm und ± 1 mg im Bereich von $0 \leq |z| \leq 5$ mm und $0 \leq |x|, |y| \leq 20$ mm darstellbar als:

$$B(x, y, z) = B_0 + B_2(x^2 + y^2 - 2z^2) \quad (1)$$

$$B_0 = 5873 \text{ Gauss}$$

$$B_2 = 1,01 \text{ m Gauss/mm}^2$$

Verwendet man einen solchen Magneten ohne Korrektur für Kernresonanzversuche, so kann eine Auflösung von 10^{-7} kaum überschritten werden.

Von ROSE, ANDREW und RUSHWORTH²⁾ wurden Shims vorgeschlagen, die durch eine Überhöhung der Polschuhe am Rande eine Feldverbesserung erzeugen sollen. Wir haben nach den Berechnungen von ANDREW und RUSHWORTH solche „Rose-type-shims“ aus reinem Nickelblech angefertigt, ebenso solche mit der doppelten Dicke als gerechnet. Die Ausmessung des Feldes in dem oben erwähnten Bereich des mit solchen Shims ausgestatteten Magneten ergab *keinerlei Verbesserung* des Magnetfeldes. Abgesehen von einer leichten Abweichung von der Axialsymmetrie (die auf kleine Fehler der Axialsymmetrie der Shims zurückzuführen war) konnte das Feld durch die oben erwähnte Relation 2. Ordnung mit derselben Konstanten B_2 dargestellt werden. Wir schliessen deshalb, dass, im Gegensatz zu der oft geäusserten Ansicht, Rose-type-shims von Dimensionen in der Grössenordnung, die aus den Rechnungen von ROSE oder ANDREW und RUSHWORTH zu entnehmen sind, bei Magneten mit einem Verhältnis von Polschuhdurchmesser zu Polschuhabstand von grösser als 5:1 für die Zwecke der Kernresonanz von keinerlei Nutzen sind. Zwischen diesem experimentellen Resultat und den erwähnten Berechnungen besteht keine Diskrepanz, da jene Rechnungen unter absolut unzulässigen Annahmen durchgeführt wurden (Ersatz eines 3-dimensionalen axialsymmetrischen Potentialfeldes durch ein 2-dimensionales, unendliche Ausdehnung der Polschuhe).

Im Gegensatz zu den Rose-type-shims führen die von J. T. ARNOLD³⁾ vorgeschlagenen sogenannten „Current-shims“ zu dem gewünschten Erfolg. ARNOLD verwendet je 9 flache, konzentrische Spulen verschiedenen Durchmessers, die vor den beiden Polschuhen angebracht werden. Durch langwieriges Probieren wurde versucht, die Ströme in den einzelnen Spulen so einzustellen, dass eine gute Homogenität erreicht wird. Uns erschien dieses Vorgehen nicht sehr zweckmässig, da infolge der vielen Variablen kaum je die beste Stromverteilung gefunden werden kann. Wir werden im folgenden zeigen, dass mit einem einzigen Spulenpaar und mit einem zum

voraus berechenbaren Strom ein Feld 2. Ordnung bis auf Korrekturen 6. Ordnung homogenisiert werden kann. Eine wesentliche Voraussetzung ist dabei nur, dass das ursprüngliche Feld sehr exakt axialsymmetrisch ist, was aber, wie erwähnt, erreicht werden kann.

12. Berechnung von Current-Shims.

Es soll das von zwei flachen, axialsymmetrischen Spulen, die symmetrisch zwischen zwei Polschuhen liegen, erzeugte Feld berechnet werden. Dazu setzen wir voraus, dass das gesamte System axialsymmetrisch sei und eine Spiegelebene bei $z = 0$ besitze. Der Durchmesser der Polschuhe soll gross sein gegen den Spulendurchmesser und die Permeabilität der Polschuhe soll sehr gross sein, was in praxi hinreichend erfüllt ist. Der Polschuhabstand sei G , der Spulenradius A und der Abstand der Spulen von der Spiegelebene sei $F = G/2$. Zur Vereinfachung messen wir alle Längen in Einheiten von A , das magnetische Feld B Einheiten von $\mu_0 n I / 2 A^*$ (n = Windungszahl einer Einzelspule, I Strom durch eine Einzelspule):

$$\begin{aligned} z &= Z/A & (P, Z \text{ resp. } \varrho, z \text{ sind Zylinderkoordinaten}) \\ \varrho &= P/A \\ g &= G/A \\ f &= F/A \\ b &= 2 BA/nI\mu_0 \end{aligned} \tag{2}$$

Um den ganzen Feldverlauf zu kennen, genügt es, von der z -Komponente $b(\varrho, z)$ des Feldvektors die Funktion $b(\varrho = 0, z)$ auszurechnen, da aus dieser mit den allgemeinen Relationen für axialsymmetrische Felder leicht das gesamte Feld berechnet werden kann. Die Randbedingungen dieses Potentialproblems können durch Mitberücksichtigung aller Spiegelbilder erfüllt werden. Man findet für das vorliegende Problem: (siehe Fig. 1)

$$b(\varrho, z) = \hat{b}(\varrho, f + z) + \hat{b}(\varrho, g - f + z) + \hat{b}(\varrho, -f - z) + \hat{b}(\varrho, -g + f - z) \tag{3}$$

wobei $\hat{b}(\varrho, z)$ das Feld von einem axialsymmetrischen System von unendlich vielen Flachspulen vom Radius A ist, mit den Zentren bei $\varrho = 0$ und $z = 0, \pm 2g, \pm 4g, \dots$. Somit findet man für \hat{b} :

$$\hat{b}(0, z) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} [1 + (z + 2mg)^2]^{-3/2} \tag{4}$$

*) Alle Formeln sind in einem 4-dimensionalen rationalen Mass-System geschrieben (z. B. Giorgi's MKSQ-System).

Diese Reihe konvergiert für die praktische Auswertung unbequem langsam. Eine Reihenumformung nach Poisson erweist sich als sehr zweckmässig. Es gilt⁴⁾:

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} \varphi(m) = \frac{1}{2\pi} \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\tau) 2\pi \exp(in\tau) d\tau \quad (5)$$

Somit wird aus (4)

$$\hat{b}(0, z) = (\omega/2\pi) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(-in\omega z) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(in\omega x) (1+x^2)^{-3/2} dx \quad (6)$$

mit

$$\omega = \pi/g.$$

Wegen

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(in\omega x) (1+x^2)^{-3/2} dx = -\pi H_1^{(1)}(i|n\omega|) \cdot |n\omega| \quad (7)$$

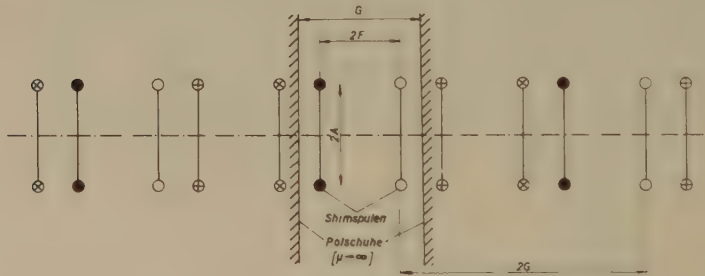


Fig. 1.

Zur Berechnung der Current-Shims

(eingezeichnet sind die Shimspulen und die ersten Spiegelbilder bezüglich der Spiegelung an den Polschuhen. Gleiche Motive haben die Periodizität $2G$.)

und wegen

$$\lim_{x \rightarrow 0} x H_1^{(1)}(ix) = -2/\pi \quad (8)$$

findet man

$$\hat{b}(0, z) = \omega/\pi - \omega \sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\omega z) \cdot n\omega \cdot H_1^{(1)}(in\omega) \quad (9)$$

wobei $H_1^{(1)}$ eine Hankel'sche Funktion ist.

Mit dieser Beziehung findet man nun mittels (4) für das gesuchte Feld der Spulenanordnung von Fig. 1:

$$b(0, z) = 4\omega/\pi - 4\omega \sum_{n=1}^{\infty} \cos(2n\omega z) \cdot \cos(2n\omega f) \cdot 2n\omega H_1^{(1)}(2in\omega) \quad (10)$$

welche Reihe für alle Werte von z konvergiert und die für eine numerische Auswertung sehr bequem ist. Experimentell ist die

Grösse $b(\varrho, 0)$ meist leichter zu messen als $b(0, z)$. Mit Hilfe der für alle axialsymmetrischen Felder gültigen Beziehung⁵⁾:

$$B_z(\varrho, z) = (1/2\pi) \int_0^{2\pi} B_z(0, z + i\varrho \cos \varphi) d\varphi \quad (11)$$

kann man auch leicht eine Reihenentwicklung für $b(\varrho, 0)$ erhalten, die aber nur für $\varrho < 1$ konvergiert, was aber für die vorliegenden Zwecke durchaus genügt:

$$b(\varrho, z=0) = 4\omega/\pi - 4\omega \sum_{n=1}^{\infty} \cos(2n\omega f) \cdot 2n\omega \cdot H_1^{(1)}(2in\omega) J_0(2in\omega\varrho) \quad (12)$$

$$\omega = \pi/g$$

wobei $H_1^{(1)}$ eine Hankel'sche, J_0 eine Bessel'sche Funktion ist. Um das ursprüngliche quadratische Feld von Glg. (1) zu homogenisieren, ist es wünschenswert, in der Potenzreihenentwicklung des Korrektorfeldes

$$b(\varrho, z=0) = \sum_{m=0}^{\infty} b_{2m} \varrho^{2m} \quad (13)$$

die Koeffizienten b_{2m}/b_2 für $m > 1$ möglichst klein zu machen. Die numerische Auswertung zeigt, dass die vierte Ordnung b_4 nur für $f \approx g/2$ bei geeigneter Wahl von ω verschwindet. Weiter findet man, dass, wenn ω_0 eine Nullstelle von b_4 ist

$$b_4(\omega_0, f) = 0$$

die Grösse $b_4(\omega_0 + \varepsilon, f)$ für festes ε im Limes $\varepsilon \rightarrow 0$ für $f = g/2$ ein Minimum ist. Somit sind die besten Resultate für $f = g/2$ zu erwarten, d. h. *wenn die beiden Spulen direkt an den Polschuhen anliegen*. Für diesen Spezialfall erhält man:

$$b(\varrho, 0) = 4\omega/\pi - 4\omega \sum_{n=1}^{\infty} (-)^n \cdot 2n\omega \cdot H_1^{(1)}(2in\omega) J_0(2in\omega\varrho) \quad (14)$$

oder wenn man $b(\varrho, 0)$ nach Glg. (13) nach Potenzen von ϱ entwickelt:

$$b_0 = 4\omega/\pi - 8\omega^2 \sum_{n=1}^{\infty} (-)^n n H_1^{(1)}(2in\omega) \quad (15)$$

$$b_2 = -8\omega^4 \sum_{n=1}^{\infty} (-)^n n^3 H_1^{(1)}(2in\omega) \quad (16)$$

$$b_4 = -2\omega^6 \sum_{n=1}^{\infty} (-)^n n^5 H_1^{(1)}(2in\omega) \quad (17)$$

Fig. 2 zeigt b_0 , b_2 , b_4 in Funktion von $\omega = \pi A/G$ aufgetragen. Bei $\omega = 1,35$ hat b_4 eine Nullstelle, dabei ist $b_0 = 1,23$ und $b_2 = 1,36$. Wählt man somit für die Shimspulen einen Radius von $A = 0,430G$, so kann man den Shimstrom so dimensionieren, dass die 2. Ordnung des ursprünglichen Feldes exakt kompensiert wird, ohne dass dabei eine Inhomogenität 4. Ordnung eingeführt wird. Die Verwendung von mehr als nur einem Paar von Shimspulen hat somit nur dann einen Sinn, wenn man auch noch Feldinhomogenitäten 6. oder höherer Ordnung kompensieren will, was aber selbst für extremste Auflösungen unnötig sein dürfte.

Es sei noch erwähnt, dass das Feld eines Spulensystems im freien Raum sehr wesentlich verschieden ist von dem Feld desselben

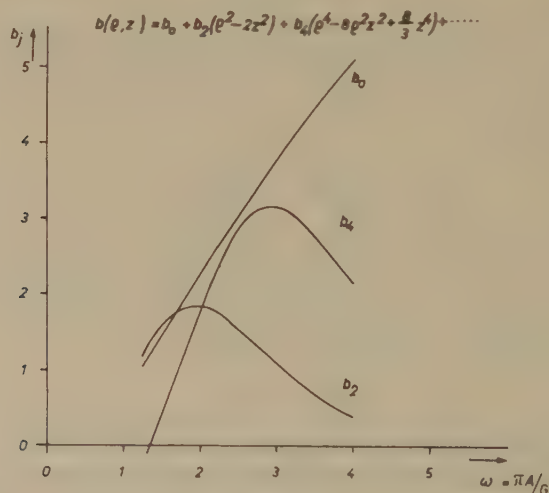


Fig. 2.

Verlauf der Entwicklungskoeffizienten b_0 , b_2 und b_4 des Magnetfeldes von an Polschuhen anliegenden Shims ($F = G/2$). (Vgl. Glg. 1—15 bis 1—17.)

Spulensystems zwischen zwei Eisenpolschuhen. In der Entwicklung (Glg. 4) für das Feld der Spulen zwischen den Polschuhen stellt der erste Term das Feld der Spulen im freien Raum dar. Die oft sehr schlechte Konvergenz dieser Reihe und die gute Konvergenz der nach Poisson transformierten Reihe besagt, dass es keineswegs zulässig ist, den Einfluss der Polschuhe zu vernachlässigen.

13. Konstruktion von Current-Shims und experimentelle Resultate.

Auf Grund dieser Rechnungen wurden nun Current-Shims hergestellt. Auf einem Plexiglasspulenkörper der Gesamtdicke 1,0 mm (Wandstärke 0,3 mm, Wickelraum 0,4 mm) wurden auf einen Zy-

linder von 20 mm Durchmesser 30 Windungen Cu-Draht 0,1 mm Durchmesser maschinell gewickelt, wobei peinlich auf gute Axialsymmetrie geachtet werden muss. Dabei empfiehlt es sich speziell eisenfreien Kupferdraht zu verwenden. Dies ergab einen mittleren Windungsdurchmesser von 21,25 mm, was bei unserem Polschuhabstand von 24,778 mm gerade das gewünschte $\omega = 1.35$ ergibt. Um das ursprüngliche $B_2 = 1,01 \text{ mG/mm}^2$ zu kompensieren, werden nach Rechnung und nach Experiment 10,3 mA benötigt, dabei erniedrigt sich das B_0 -Feld um ca. 0,2 Gauss. Fig. 3 zeigt das so kompensierte Feld, wie ersichtlich sind die gemessenen Feldstärken in bester Übereinstimmung mit den theoretisch erwarteten.

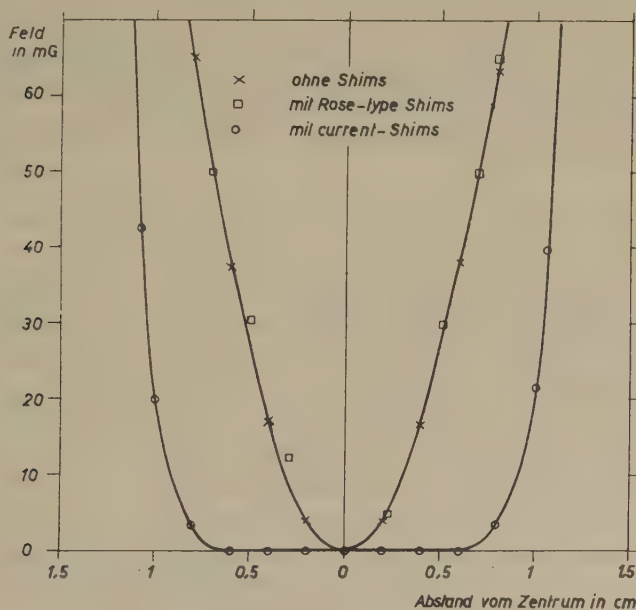


Fig. 3.

Verlauf des Magnetfeldes ohne Shims, mit Rose-type-Shims und mit Current-Shims mit $\omega = 1,35$.

Wir möchten noch auf eine Schwierigkeit hinweisen, die die Montage der Shims betrifft. Sind nämlich die Shims nicht exakt zentriert, d. h. fällt die Shimachse nicht exakt mit der Achse des Magnetes zusammen, so treten lineare Feldverzerrungen auf, die sehr unangenehm sind. Um dies zu vermeiden, wurden die Shimspulen in eine 1 mm dicke runde Plexiglasplatte eingekittet, die dann sehr genau zentriert werden konnte. Arbeitet man mit einer in der y -Richtung rotierenden Probe⁹⁾, so mitteln sich lineare Terme der

Feldentwicklung in der x - und in der z -Richtung vollständig heraus, so dass man dann nur für die Abwesenheit linearer Terme in der y -Richtung sorgen muss, was natürlich viel leichter zu erreichen ist.

2. Inhomogenitäten eines Magnetfeldes im Kleinen.

20. Statische stochastische Magnetfelder.

Im folgenden werden wir die durch kleine statistisch verteilte Unebenheiten der Polschuhe verursachte Inhomogenität genauer untersuchen. Dabei werden wir immer annehmen, dass das Magnetfeld im Mittel homogen sei, die praktisch immer vorliegende Inhomogenität im Grossen (die durch die Randeffekte der Polschuhe bedingt ist) kann man in sehr guter Näherung von den kleinen, stochastischen örtlichen Schwankungen der magnetischen Feldstärke separieren. Ebenso gehen wir hier nicht auf die zeitlichen stochastischen Schwankungen des Magnetfeldes ein, da wir diese an anderer Stelle behandelt haben⁸⁾.

21. Darstellung statischer stochastischer Potentialfelder.

Mit der einzigen Ausnahme des Potentials $\Phi(x, y, z) = z$ nehmen wir im folgenden immer an, dass die zugelassenen Potentialfunktionen bezüglich der Variablen x, y zur Lebesgue'schen Klasse L^2 gehören und dass sie gegenüber Translationen und Rotationen in der (x, y) -Ebene stochastisch invariant seien. Dabei nennen wir eine Funktion gegenüber einer Operation stochastisch invariant, falls die transformierte Funktion dieselbe Spektraldichte hat wie die Originalfunktion. Bezüglich der Abhängigkeit der Potentialfunktion von z machen wir keine Voraussetzungen, denn diese folgt aus der Potentialgleichung. Es wird sich zeigen, dass Φ dann auch in der Variablen z einen stochastischen Prozess darstellt, der aber im allgemeinen nicht invariant gegenüber einer Translation in der z -Achse ist. Weiter nehmen wir an, dass die Potentialfunktionen $\Phi(x, y, z)$ bezüglich der Variablen x und y ergodisch seien. Dann dürfen wir den Ensemblemittelwert $\langle F \rangle$ einer Funktion F immer durch den Mittelwert über eine (x, y) -Ebene ersetzen.

$$\langle F(x, y, z) \rangle_{x, y} = \lim_{\substack{p \rightarrow \infty \\ q \rightarrow \infty}} \frac{1}{4pq} \int_{-p}^p dx \int_{-q}^q dy F(x, y, z) \quad (1)$$

Die Ergodizitätsvoraussetzung ist sicher immer dann korrekt, wenn die Autokorrelationsfunktion im Unendlichen mindestens wie eine reziproke e -Funktion verschwindet.

Unter diesen Voraussetzungen folgt, dass sich eine solche stochastische Potentialfunktion immer darstellen lässt als Linearkombination von Φ^+ und Φ^- -Funktionen:

$$\Phi^\pm(x, y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} dk_1 \int_{-\infty}^{\infty} dk_2 Q(k) e^{i\chi(k_1|k_2)} e^{ik_1 x + ik_2 y} e^{\pm kz} \quad (2)$$

mit

$$k = \sqrt{k_1^2 + k_2^2}$$

wobei Q und χ reelle Funktionen sind. Die Darstellbarkeit folgt aus den bekannten Sätzen der Theorie des Fourierintegrals, die Invarianzeigenschaften und die Potentialeigenschaft sind evident⁶⁾.

Bestehen die Quellen für das stochastische Potential aus zwei rauhen planparallelen Polschuhen in der (x, y) -Ebene bei $z = \pm z_0$ und hat das System eine stochastische Symmetrieebene bei $z = 0$ (dies ist genau der Fall, der für die Anwendungen wichtig ist), so folgt die Darstellbarkeit eines solchen Potentials als:

$$\Phi = \int_{-\infty}^{\infty} dk_1 \int_{-\infty}^{\infty} dk_2 Q(k) e^{ik_1 x + ik_2 y} \{ e^{i\chi_1 - (z_0 - z)k} - e^{-i\chi_2 - (z_0 - z)k} \} \quad (3)$$

wobei χ_1 und χ_2 voneinander stochastisch unabhängige Funktionen sind. Für die Autokorrelationsfunktion⁷⁾ $K(\xi, \eta, \zeta; z)$

$$K(\xi, \eta, \zeta; z) = \langle \Phi(x, y, z) \Phi(x + \xi, y + \eta, z + \zeta) \rangle_{x, y} \quad (4)$$

der Funktionen Φ^+ , Φ^- von Glg. (2) erhält man

$$K^\pm(\xi, \eta, \zeta; z) = (2\pi)^2 \int_{-\infty}^{\infty} dk_1 \int_{-\infty}^{\infty} dk_2 G(k) e^{ik_1 \xi + ik_2 \eta \pm (2z + \zeta)k} \quad (5)$$

mit der zu Φ^\pm gehörigen, gleichen Spektraldichte $G(k)^*$

$$G(k) = \lim_{\substack{p \rightarrow \infty \\ q \rightarrow \infty}} \frac{1}{4pq} |Q(k)|^2 \quad (6)$$

Durch Einführung von Polarkoordinaten kann eine Integration in (5) sofort ausgeführt werden und man erhält:

$$K(\xi, \eta, \zeta; z) = K(\varrho, \zeta; z) = (2\pi)^3 \int_0^\infty G(k) e^{-2kz} J_0(k\varrho) e^{-k\zeta} k dk \quad (7)$$

mit

$$k^2 = k_1^2 + k_2^2 \text{ und } \varrho^2 = \xi^2 + \eta^2$$

wobei J_0 die nullte Besselsche Funktion ist.

*) Bequemlichkeitshalber definieren wir die Spektraldichte $G(k)$ ohne den eigentlich dazugehörigen Faktor $\exp(\pm 2kz)$.

Da in Glg. (3) zwischen den Funktionen χ_1 und χ_2 keine Korrelation besteht, findet man für die Autokorrelationsfunktion des Potentials eines Magneten mit einer stochastischen Spiegelebene bei $z = 0$ und mit Polschuhen in der (x, y) -Ebene bei $z = \pm z_0$:

$$K(\varrho, \zeta; z) = (2\pi)^3 \int_0^\infty G(k) e^{-2kz_0} J_0(k\varrho) \sinh[k(2z \pm \zeta)] k dk \quad (8)$$

22. Die Berechnung des Spektrums des Feldes aus den Randbedingungen.

Im allgemeinen stellt die Berechnung des Spektrums des Feldes aus den Randbedingungen ein schwieriges mathematisches Problem dar. Falls aber — wie das bei den in der hochauflösenden Kernresonanzspektroskopie verwendeten Magneten immer der Fall ist — das resultierende Magnetfeld relativ homogen ist und gewissen Regularitätsanforderungen genügt, kann man in einfacher Weise das Spektrum des Magnetfeldes aus dem Spektrum der Randbedingungen erhalten. Die Randflächen seien je eine „stochastische (x, y) -Ebene“ bei $z = z_0$ resp. bei $z = -z_0$ und auf diesen Randflächen sei das Potential konstant. Dabei verstehen wir unter einer stochastischen (x, y) -Ebene bei $z = z_0$ eine Fläche, die durch eine stochastische Funktion $\zeta(x, y; z_0)$ beschrieben werde, die den Ensemblemittelwert z_0 besitze:

$$\langle \zeta(x, y; z_0) \rangle = z_0$$

und deren Korrelationsfunktion C und Spektraldichte S gegenüber Translationen und Rotationen invariant sei:

$$C(\varrho) = C(\sqrt{x^2 + y^2}) = \langle \zeta(\xi, \eta) \zeta(\xi + x, \eta + y) \rangle_{\xi, \eta} \quad (10)$$

$$S(k) = (1/2\pi)^3 \int_0^\infty C(\varrho) J_0(\varrho k) \varrho d\varrho$$

Das Potential $\Psi(x, y, z)$ eines solchen Feldes lässt sich dann darstellen als

$$\Psi(x, y, z) = B_0 z + \Phi(x, y, z) \quad \text{mit} \quad \langle \Phi \rangle = 0 \quad (11)$$

wobei Φ eine durch Glg. (3) beschriebene stochastische Potential-

funktion ist. Da Ψ eine Potentialfunktion ist, existieren die zweiten Ableitungen und man kann entwickeln:

$$\Psi(x, y, z_0 + \zeta) = \Psi(x, y, z_0) + \zeta B_z(x, y, z_0) + \frac{1}{2} \zeta^2 [\partial B(x, y, z) / \partial z]_{z=z_0 + \vartheta_1 \zeta} \quad (12)$$

$$B_z(x, y, z_0) = B_0 + \vartheta_2 \text{Max} |B_0 - B(x, y, z_0)|$$

wobei:

$$0 \leq \vartheta_{1,2} \leq 1, \quad B_z = \partial \Psi / \partial z$$

Sind die Korrekturglieder hinreichend klein, so definiert die Lösung $\zeta(x, y)$ der Gleichung

$$B_0 z_0 = \Psi(x, y, z_0) + \zeta(x, y) B_0 \quad (13)$$

eine Randfläche, auf der das Potential konstant und gleich $B_0 z_0$ ist. Diese Approximation ist offensichtlich immer dann gerechtfertigt, wenn

$$\text{Max} |B_0 - B(x, y, z_0)| \ll B_0$$

$$\text{Max} |\partial B(x, y, z_0 + \zeta) / \partial \zeta| \ll 2 B_0 / \zeta_M \quad \text{auf der Randfläche} \quad (14)$$

mit $\zeta_M = \text{Max} |\zeta(x, y)|$ auf der Randfläche

Diese Bedingungen schränken die zugelassenen Inhomogenitäten etwas ein und verbieten vor allem das Auftreten beliebig hoher Wellenzahlen k im Spektrum der Randfläche. Bei Magneten, die zur Herstellung homogener Felder gebaut wurden, bedeuten sie jedoch keine praktisch wichtige Einschränkung; so verbietet etwa die zweite Forderung das Auftreten von Feldgradienten in der Grössenordnung von 10^8 Gauss/cm (falls $\zeta_M = 1 \mu$ und $B_0 = 10000$ Gauss).

Glg. (13) ordnet jedem Potential Ψ eine Randfläche $\zeta(x, y)$ zu. Da jedes Randwertproblem der Potentialgleichung eine eindeutige Lösung besitzt, erlaubt uns Glg. (13) auch die Berechnung des Potentials Ψ aus den Randwerten ζ und damit die Berechnung der Spektraldichte $G(k)$ von Ψ aus der Spektraldichte $S(k)$ von ζ :

$$G(k) = B_0^2 S(k) \quad (15)$$

Unter den angegebenen Regularitätsvoraussetzungen haben wir also das wichtige Resultat, dass das *Spektrum des Potentials proportional dem Spektrum der Randflächen ist*.

23. Folgerungen für die Realisierung sehr homogener Magnetfelder.

Im folgenden soll am Beispiel der Kernresonanz die Bedeutung der Unebenheiten der Randflächen (Polschuhe) auf die Inhomogenität des Magnetfeldes genauer diskutiert werden.

Wie wir in einer früheren Arbeit⁸⁾ gezeigt haben, ist der Erwartungswert der Linienform $L(B)$ eines Kernresonanzsignals mit einer hinreichend kleinen natürlichen Linienbreite für ein räumlich stochastisches Magnetfeld gegeben durch

$$\langle L(\bar{B}) \rangle = (1/V) \int_V d\tau \frac{1}{\sqrt{2\pi} |\beta(\mathbf{r})|} e^{-\bar{B}^2 / 2\beta^2(\mathbf{r})} \quad (16)$$

wobei die Integration über das Probenvolumen V zu erstrecken ist und wobei

$$\begin{aligned} \beta^2(\mathbf{r}) &= \langle [B(\mathbf{r}) - B(0)]^2 \rangle \\ &= \langle B(\mathbf{r})^2 \rangle + \langle B(0)^2 \rangle - 2\langle B(\mathbf{r}) B(0) \rangle \end{aligned} \quad (17)$$

Ist $2R$ eine obere Grenze für den Probendurchmesser und ist das Spektrum $S(k)$ der Randflächen (Abstand der Probe von den Randflächen ist z_0) so beschaffen, dass für $m = 5, 7, 9, \dots$ gilt:

$$\left| \int_0^\infty S(k) k^m e^{-2kz_0} dk \right| \gg \left| \int_0^\infty S(k) k^{m+2} e^{-2kz_0} dk \right| R^2 \quad (18)$$

dann kann man die aus (8) und (15) folgende Korrelationsfunktion für $B = \partial\Phi/\partial z$

$$\begin{aligned} &\langle B(x, y, z) B(x + \xi, y + \eta, z + \zeta) \rangle \\ &= (2\pi)^3 B_0^2 \int_0^\infty S(k) k^3 J_0(\varrho k) e^{-2kz_0} \text{Cosh}[(2z + \zeta)k] dk \\ &\quad (\varrho^2 = \xi^2 + \eta^2) \end{aligned} \quad (19)$$

nach Potenzen von ϱ und ζ entwickeln und nach den quadratischen Termen abbrechen. Dabei erhält man für β^2 von Glg. (17)

$$\beta^2 = (z^2 + \varrho^2/2) \kappa^2 \quad (20)$$

wobei

$$\kappa^2 = B^2 (2\pi)^3 \int_0^\infty S(k) k^2 e^{-2kz_0} dk \quad (21)$$

Für die Halbswertsbreite eines Kernresonanzsignals einer kugelförmigen Probe mit dem Radius R folgt dann (vgl.⁸⁾) der Wert κR (genauer: $1,034 \kappa R$), sofern die natürliche Linienbreite viel kleiner ist. Unter der Annahme (18), die wie weiter unten gezeigt wird, fast

immer berechtigt ist, folgt also, dass in einem Kernresonanzexperiment nicht etwa die Streuung von B , sondern das κ von Glg. (21) eine für die Inhomogenität des Magnetfeldes massgebende Grösse ist. Um zu beurteilen, welche Wellenzahlen im Spektrum von $S(k)$ einen wesentlichen Beitrag zu κ liefern, diskutieren wir den Fall, wo die *Spektraldichte* $S(k)$ eine *Deltafunktion* ist.

$$S(k) = \sigma_R^2 \delta(k - k_0) / (2\pi)^3 k_0 \quad (22)$$

wobei σ_R die Streuung der Unebenheiten der Randflächen ist

$$\sigma_R^2 = (2\pi)^3 \int_0^\infty S(k) k dk \quad (23)$$

Damit folgt für die Linienbreite $\Delta B = \kappa R$

$$\Delta B / B_0 = \sigma_R R k_0^2 \exp(-k_0 z_0) \quad (R k_0 \ll 1) \quad (24)$$

Diese Relation ist wegen der Voraussetzung (18) nur für $R k_0 \ll 1$ gültig.

Falls $R k_0 \gg 1$ ist, folgt aus Glg. (19), dass

$$| \langle B(0) B(\mathbf{r}) \rangle | \ll \langle B(\mathbf{r})^2 \rangle \cong \langle B(0)^2 \rangle = \sigma_B^2$$

also ist $\beta^2(\mathbf{r}) = 2 \sigma_B^2$ und somit folgt aus Glg. (16), dass die Linienform $\langle L(\bar{B}) \rangle$ unabhängig von der Form der Probe ist, sofern deren Durchmesser nur wesentlich kleiner als $2 z_0$ (= Polschuhabstand) ist:

$$\langle L(\bar{B}) \rangle = \frac{1}{2\sqrt{\pi} \sigma_B} \exp(-\bar{B}^2 / 4 \sigma_B^2)$$

Die Linienform ist in diesem Falle also eine Gauss'sche Fehlerkurve mit der Halbwertsbreite

$$\Delta B = 3,33 \sigma_B \quad \text{oder} \quad \Delta B / B = 3,33 \sigma_R k_0 \exp(-k_0 z_0)$$

Fig. 4 zeigt die Linienbreite ΔB in Funktion der Wellenzahl k_0 gemäss Glg. (23) in logarithmischer Darstellung. Daraus ist zu sehen, dass die wesentlichsten Beiträge zur Linienbreite von Unebenheiten mit reziproken Wellenzahlen in der Grössenordnung des Polschuhabstandes kommen. Damit folgt auch, dass in den meisten praktisch vorkommenden Fällen die Voraussetzung (18) erfüllt sein dürfte. Fig. 5 gibt ein numerisches Beispiel mit plausiblen Werten: Polschuhabstand $2 z_0 = 2$ cm, Probenradius $R = 0,1$ cm, relative Linienbreite $\Delta B / B_0 = 10^{-8}$. Aufgetragen sind die dann zulässigen Streuungen der Unebenheiten der Polschuhe gegen ihre Wellenzahl.

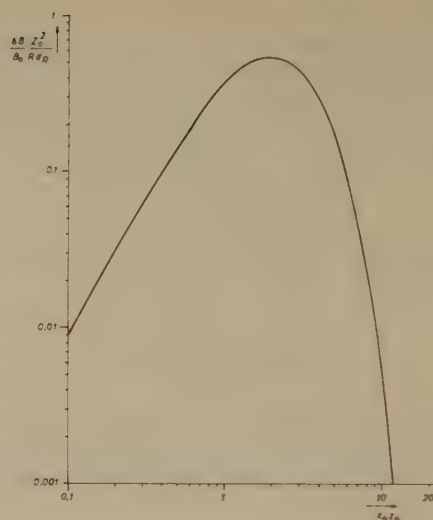


Fig. 4.

Linienbreite ΔB eines Kernresonanzsignals in Funktion der Wellenzahl k_0 der Unebenheiten der Polschuhe. ($2z_0$ = Polschuhabstand, σ_R = Streuung der Randfläche, R = Probenradius, B_0 = Feldstärke des Magneten) (ohne Rotation der Probe).

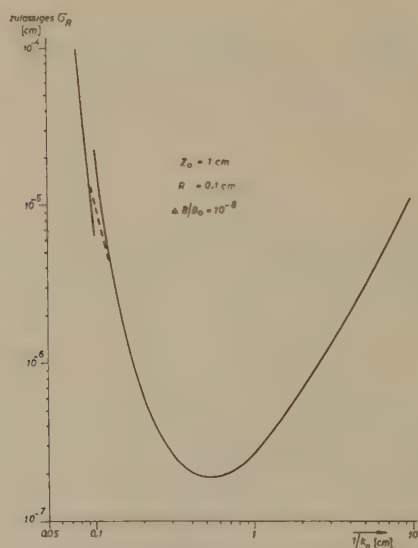


Fig. 5.

Zulässige Streuung σ_R der Randflächen in Funktion der reziproken Wellenzahl der Unebenheiten der Polschuhe für eine Auflösung $\Delta B/B_0 = 10^{-8}$, Probenradius $R = 0,1$ cm und Polschuhabstand $2z_0 = 2$ cm (ohne Rotation der Probe).

Im Gegensatz zu Fig. 4 zeigt Fig. 5 die Funktion auch im Gebiet $Rk_0 \gg 1$, das Zwischengebiet bei $Rk_0 \approx 1$ wurde lediglich interpoliert. Dieses Beispiel zeigt, wie wichtig die Oberflächengüte der Polschuhe für eine gute Feldhomogenität ist. In dem erwähnten Beispiel ergeben sich für $1/k_0 \approx 0,5$ cm beinahe unerfüllbare Forderungen für die Polschuhe. In einem Kernresonanzexperiment mit rotierender Probe⁹⁾ liegen aber die Verhältnisse etwas günstiger, wir werden im Anhang kurz darauf zurückkommen.

ANHANG.

Effekt der Rotation der Probe

Verwendet man in einem Kerninduktionsexperiment eine um die y -Achse rotierende Probe⁹⁾ mit dem Mittelpunkt bei x_0, z_0 , so ist bei genügend grosser Rotationsfrequenz die wirksame Feldstärke BR der Rotationsmittelwert um die y -Achse

$$BR(P, Z) = (1/2\pi) \int_0^{2\pi} B d\varphi \quad (\text{A } 1)$$

wobei

$$x = x_0 + P \cos \varphi$$

$$y = Z$$

$$z = z_0 + P \sin \varphi$$

Geht man von einem stochastischen Magnetfeld $B(x, y, z)$

$$B(x, y, z) = B_0 \int_{-\infty}^{\infty} dk_1 \int_{-\infty}^{\infty} dk_2 k^2 S(k) e^{i\chi(k_1/k_2) + ik_1 x + ik_2 y - kz} \quad (\text{A } 2)$$

$$(k^2 = k_1^2 + k_2^2)$$

aus, so erhält man mit (A 1) nach kurzer Rechnung für den Rotationsmittelwert

$$BR(P, Z) = \int_{-\infty}^{\infty} dk_1 \int_{-\infty}^{\infty} dk_2 k^2 S(k) e^{i\chi(k_1/k_2) + ik_1 x_0 - kz_0 + ik_2 Z} J_0(ik_2 P) \quad (\text{A } 3)$$

wobei J_0 die nullte Besse'sche Funktion ist. Damit erhält man für die Korrelationsfunktion folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} & \langle BR(P_1, Z_1) BR(P_2, Z_2) \rangle = \\ & = (2\pi)^2 \int_0^{\infty} dk k^3 S(k) e^{-2kz_0} \int_0^{\infty} d\varphi \cdot e^{ik(Z_1 - Z_2) \cos \varphi} J_0(ikP_1 \cos \varphi) J_0(ikP_2 \cos \varphi) \end{aligned} \quad (\text{A } 4)$$

Der für Kernresonanzexperimente massgebliche Ausdruck (16) wird damit

$$\begin{aligned} & \langle [BR(0,0) - BR(P, Z)]^2 \rangle = \kappa^2 Z^2 / 2 \\ & (\kappa \text{ siehe Glg. 20}) \end{aligned} \quad (\text{A } 5)$$

falls man Terme der Ordnung $Z^4, P^4, Z^2 P^2$ vernachlässigen darf, was wiederum wegen der meist gültigen Gleichung (18) oft zulässig ist.

Wie zu erwarten war, ergibt die Rotationsmittelung des Feldes eine wesentlich höhere Korrelation des Feldes (vgl. Glg. A5 mit Glg. 19). Auf die Linienform eines Kernresonanzsignals für diesen Fall sei wiederum auf⁸⁾ verwiesen.

Wir danken der Emil-Barell-Stiftung, Basel, der Firma Hoffmann-La Roche & Cie. AG., Basel sowie dem Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften (Projekt Nr. 201, 721) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis.

- ¹⁾ H. PRIMAS und Hs. H. GÜNTHARD. *Helv. Phys. Acta*, **30**, 315 (1957).
 - ²⁾ M. E. ROSE, *Phys. Rev.* **53**, 715 (1938); E. R. ANDREW, F. A. RUSHWORTH, *Proc. Phys. Soc. B* **65**, 801 (1952).
 - ³⁾ J. T. ARNOLD, CERN-Rapport 55—18, Genf (Sept. 1955), *Phys. Rev.* **102**, 136 (1956).
 - ⁴⁾ R. COURANT, D. HILBERT, *Methoden der mathematischen Physik*, Bd. 1, S. 65 (Berlin 1931).
 - ⁵⁾ Vgl. z. B. W. GLASER, *Handbuch der Physik*, Bd. **33**, S. 161 (Springer 1956).
 - ⁶⁾ Vgl. z. B. S. BOCHNER, K. CHANDRASEKHARAN, *Fourier Transforms* (Princeton 1949).
 - ⁷⁾ Die im folgenden verwendeten Begriffe der Korrelationsfunktion und der Spektraldichte sind Verallgemeinerungen der bekannten Begriffsbildungen auf mehrdimensionale, nichtstationäre Prozesse. Für den Fall eindimensionaler stationärer Prozesse vergleiche man etwa J. L. LAWSON, G. E. UHLENBECK, *Threshold Signals* (Rad. Lab. Ser. Vol. 24) (New York 1950).
 - ⁸⁾ H. PRIMAS, *Helv. Phys. Acta*, **30**, 297 (1957).
 - ⁹⁾ Die Verwendung einer rotierenden Probe in Kernresonanzexperimenten zur partiellen Eliminierung der Magnetfeldinhomogenitäten wurde von H. Y. CARR, Thesis, Harvard University 1952; F. BLOCH, W. A. ANDERSON, J. T. ARNOLD, *Phys. Rev.* **94**, 497 (1954) vorgeschlagen.
-

Aufbau grosser Signale und Reflexionsunterdrückung in magnetostriktiven Speicherleitungen mittels Vielfachwandlern

D. Maeder (ETH., Zürich).

(13. V. 1957.)

Abstract] Ultrasonic memory lines based on magnetostrictive effects in nickel wire usually suffer from poor reproducibility of signal size and shape, from interference with reflected signals, and from considerable dispersion and attenuation which make it difficult to attain storage capacities much larger than 1000 bits.

In order to overcome these limitations, we have replaced the conventional single coil transducers by multicoil arrangements. With 12 transducer coils inserted into a lumped constant electromagnetic delay line properly matched to the acoustical delays we obtained a 6 to 10 fold increase in signal amplitude for the preferred propagation sense and complete suppression of signals travelling in the opposite direction. The same gain is available independently on both the transmitting and the receiving end of the memory line. Besides the removal of disturbances caused by reflected signals, the possibility of improving the pulse shape by modifications in the delay line circuit is of interest. The increased transducer efficiency permits the use of steel wires, which, in spite of their smaller signal size, are preferable to nickel wires because of their reduced dispersion and attenuation. With a stainless steel wire of 18 m of length we have thus obtained a storage capacity of 300 decimal places.

Use of transistors in the input amplifier at the receiver side further adds to the reliability of magnetostrictive memory lines.

Bei gewissen, in der Kernphysik zur Messung von Impulsen verwendeten Vielkanalgeräten werden die Zählergebnisse in Form einer ständig umlaufenden zeitlichen Impulsfolge gespeichert¹⁾. Mittels Quarzplatten lassen sich Umlaufspeicher von mehreren MHz Bandbreite herstellen, so dass man z. B. bei einer Umlaufzeit von 1 msec bis zu 5000 Dualstellen speichern kann²⁾. Bei den wesentlich weniger kostspieligen magnetostriktiven Drahtleitungen scheint eine mit der Betriebssicherheit verträgliche praktische Grenze für die Stellenfrequenz bei etwa 700 kHz zu liegen. Folgende Effekte begrenzen den praktischen Anwendungsbereich:

1. Die über ein langes Leitungsstück empfangenen Impulse weisen eine komplizierte Form auf, welche oft mehrere Spitzen von vergleichbarer Grösse enthält.

2. Werden die Reflexionen an den Leitungsenden nicht vollständig unterdrückt, so kann durch ungünstige Überlagerung von Maxima und Minima benachbarter Signale eines der Signale verloren gehen oder an falscher Stelle ein neuer Impuls vorgetäuscht werden.

3. Die maximal brauchbare Leitungslänge wird durch die besonders in Nickeldrähten beträchtliche Dämpfung und Dispersion begrenzt. Gegen die Verwendung anderer Materialien spricht zunächst die in den meisten Fällen zu geringe Signalamplitude.

Mittels einer neuartigen Wandleranordnung ist es uns gelungen, diese Schwierigkeiten zu vermindern. An Stelle je einer einzelnen Sende- bzw. Empfangsspule verwenden wir eine grössere Anzahl (z. B. 12) nebeneinander auf den Speicherdraht aufgereihter Spulen S_1, S_2, \dots, S_{12} (Fig. 1). Für jede dieser Spulen wird der magnetische

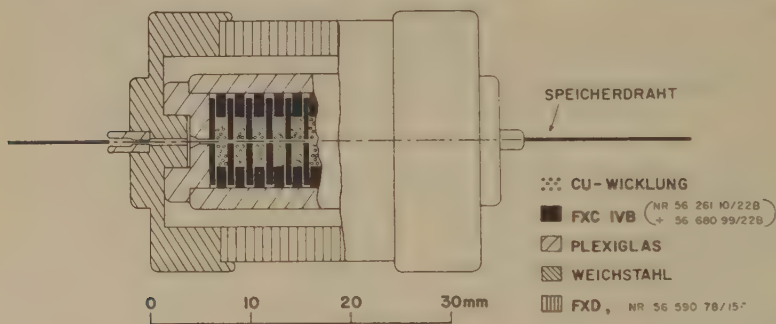


Fig. 1.

Schnitt durch eine aus 12 Spulen bestehende elektroakustische Impulswandleranordnung. Bei Verwendung von Ni- oder Stahldrähten als akustische Leiter beträgt die Zeitdifferenz zwischen aufeinanderfolgenden Spulen etwa $0,35 \mu\text{sec}$. Die Vormagnetisiererringe FXD 56.590.78 150' sind nur bei empfangsseitiger Anwendung erforderlich.

Kreis mittels Ferrit-Scheibchen (0,5 mm dick) und Ferrit-Ring (1,2 mm dick) mit kleinem, durch den Durchmesser des Bohrloches*) und den Drahtdurchmesser gegebenem Luftspalt geschlossen. Um dem Speicherdraht eine in gewünschter Richtung wandernde elastische Welle aufzuprägen, werden die Spulen $S_1 \dots S_{12}$ in passender zeitlicher Folge erregt, was bei den nach Fig. 1 gewählten Abmessungen eine Verschiebung um $0,35 \mu\text{sec}$ pro Glied erfordert. Eine nur aus diesen Spulen und entsprechend grossen Kapazitäten bestehende Laufzeitkette würde jedoch eine zu niedrige Grenzfrequenz

*) Herrn Séquin von der Fa. Watch Stones (Thun) spreche ich für die präzise Ausführung der zylindrischen Bohrungen von 0,32 mm Durchmesser in den Ferrit-scheibchen meinen verbindlichsten Dank aus.

aufweisen, so dass wir das Spulensystem durch eine Anzahl weiterer, nicht mit dem Speicherdraht gekoppelter Hilfsspulen $S'_1, S'_2, \dots, S'_{11}$ ergänzen müssen, um eine Laufzeitkette von hinreichender Qualität aufzubauen. Die an den Hilfsspulen vorhandenen Abgriffe stellen die zur Phasenkorrektur erforderliche Kopplung zwischen benachbarten Gliedern³⁾ her. Die beim Zusammenschalten der 23 Spulen nach Fig. 2 entstehende Kette hat eine Laufzeit von

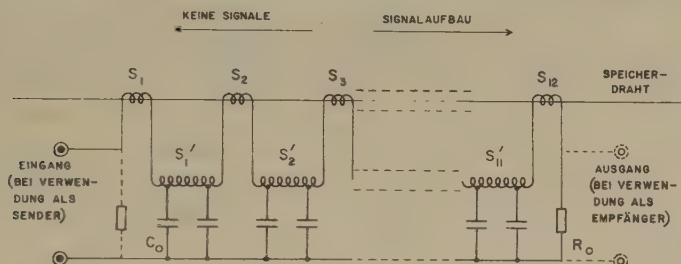


Fig. 2.

Zusammenschaltung der Sende- bzw. Empfangsspulen S_1, S_2, \dots, S_{12} (z. B. je 100 Windungen, $30 \mu\text{Hy}$) mit den Hilfsspulen $S'_1, S'_2, \dots, S'_{11}$ ($2 + 16 + 2$ Windungen in je einer FXC-D14/8-Schalenhälfte mit $0,2 \text{ mm}$ Luftspalt, $30 \mu\text{Hy}$ über 12 Windungen) und Kapazitäten (z. B. 1000 pF) zu einer Laufzeitkette ($200 \Omega/3,8 \mu\text{sec}/0,6 \mu\text{sec}$). Ein am linken [rechten] Ende angeschlossener Sender prägt dem [bzw.: Empfänger nimmt vom] Speicherdraht nur von links nach rechts laufende Impulse auf.

$3,8 \mu\text{sec}$, bei einer Impedanz von $Z = 200 \Omega$ und einer Anstiegszeit von $T_a = 0,6 \mu\text{sec}$. Beim Betrieb als magnetomechanischem Wandler wird jeweils nur die vom Sende- bzw. Empfangsende abgewandte Seite der Kette ohmsch abgeschlossen, um den Umwandlungswirkungsgrad für die in der bevorzugten Richtung wandernde Welle zu erhöhen*).

Versuche mit derartigen Wandlern (je 12 Glieder) ergaben:

a) verminderte Anforderungen an die dämpfende Lagerung der Speicherdrahtenden. Bei grosser Leitungslänge kann auf die üblichen Gummipuffer überhaupt verzichtet werden, ohne dass reflektierte Signale störend bemerkbar werden;

b) eine Vergrösserung der Signalamplituden um Faktoren zwischen 6 und 10 sowohl sende- als auch empfangsseitig. Der verbes-

*) Bei beidseitig ohmschem Abschluss bestünde grundsätzlich die Möglichkeit, an beiden Kettenenden je einen Sender (oder je einen Empfänger) anzuschliessen und damit in einer geschlossenen Speicherleitung, bei hinreichender Dämpfung pro vollem Umlauf, 2 voneinander unabhängige Impulssysteme in entgegengesetzter Richtung zirkulieren zu lassen, d. h. bei gegebener Totzeit die Speicherkapazität einer mit nur zwei Wandlern versehenen Drahtleitung zu verdoppeln.

serte Wirkungsgrad ermöglichte Versuche mit Speicherdrähten aus den verschiedensten Stahlsorten, deren Ergebnisse in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Tabelle 1.

Amplitude und Breite der in einem 200- Ω -Kettenwandler am Ende von je 5 m langen Speicherleitungen aus verschiedenen Materialien empfangenen Signale. Als Sendesignal wurde jeweils ein 0,5-Amp.-Impuls von 0,3 μ sec Dauer in einem 200- Ω -Kettenwandler benützt.

Material	Drahtdurchmesser in mm	Amplitude (Hauptmaximum gegen Null-Linie in mV)	Basisbreite (Abstand der dem Hauptmaximum benachbarten Nulldurchgänge) in μ sec	Leitungslänge für Amplitudenabfall um Faktor e in m
Nickel*)	0,1	20	$1,15 \pm 0,15$	2...3
	0,2	120	$1,25 \pm 0,15$	
	0,3	60	$1,32 \pm 0,2$	
Stahldrähte verschiedener Herkunft	0,1	~ 1	$0,8 \pm 0,1$	—
	0,15	40	$0,8 \pm 0,1$	11 ± 2
	0,2	2	$0,75 \pm 0,1$	~ 10
	0,3	8	$1,0 \pm 0,1$	~ 4
*) Gestreckt und an den Sende- und Empfangsstellen ausgeglüht (ohne Ausglühen 10 ... 30% kleinere Amplituden).				

Bei Verwendung dieser neuen Kettenwandler lässt sich übrigens auch die Impulsform in einfacher Weise beeinflussen, indem z. B. einzelne Spulen in abweichender Reihenfolge oder Polung (im Ver-

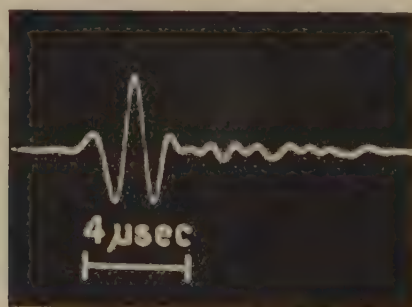


Fig. 3.

Verlauf eines am Ende einer 18 m langen Leitung aus rostfreiem Stahldraht (0,15 mm Durchm.) empfangenen Impulses. 500- Ω -Kettenwandler aus 8 Empfangsspulen + 21 Hilfsspulen. Zur Korrektur der Dispersion wurden 3 zusätzliche Empfangsspulen um $-1,1$ bzw. $-0,2$ bzw. $+0,2$ μ sec versetzt in das Netzwerk eingefügt.

gleich zum Schema Fig. 2) eingefügt werden. Bei Verwendung von Stahldrähten kann so, dank der verbesserten Reproduzierbarkeit,

auch bei grosser Leitungslänge eine annähernd symmetrische Impulsform eingehalten werden. Fig. 3 zeigt die Form der über 18 m eines rostfreien Stahldrahtes von 0,15 mm Durchmesser empfangenen Impulse; damit ihre Breite nicht merklich durch die endliche Grenzfrequenz der Laufzeitkettenschaltung beeinflusst wurde, haben wir für diese Aufnahme die Anzahl der Hilfsspulen vermehrt (3 pro Wandlerspule). Bei der zunächst benützten Stellenfrequenz von 0,7 MHz lassen sich in dieser Stahldrahtleitung 2200 Dualstellen oder, nach dem kürzlich beschriebenen dekadischen System⁴⁾, 200 Dezimalstellen speichern. Zur Zeit sind Versuche im Gange, die Stellenfrequenz des dekadischen Speichersystems zu verdoppeln*).

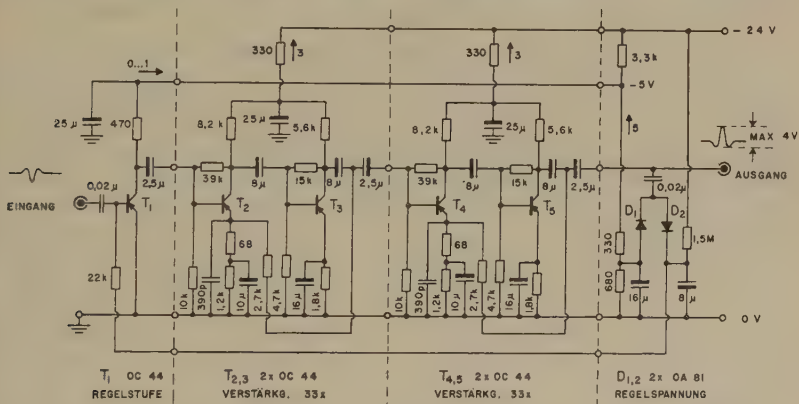


Fig. 4.

Transistorenverstärker mit automatischer Pegelregulierung. Die 2stufigen Einheiten von je 33facher Verstärkung haben eine Eingangsimpedanz von $8\text{ k}\Omega$ parallel mit 50 pF und eine Ausgangsimpedanz von $40\text{ }\Omega$ in Serie mit $40\text{ }\mu\text{Hy}$. Die 390 pF -Kondensatoren müssen in jeder Einheit individuell den jeweiligen Transistoren angepasst (evtl. ganz weggelassen) werden.

so dass obige Leitung z. B. Zählungen auf 9999 in 100 Kanälen erlauben würde.

Als Senderöhre benutzen wir eine Fernsehpentode PL 81, welche pro Impuls jeweils $0,3 \mu\text{sec}$ lang auf 250 mA Anodenstrom angesteuert wird. Die Anpassung an den $200\text{-}\Omega$ -Kettenwandler erfolgt durch einen FXC-Transformator mit Windungsverhältnis 2:1.

Als Eingangsverstärker zum Speichergerät hat sich die in Fig. 4 dargestellte Schaltung mit 5 Transistoren des Typs OC 44 bewährt.

*) Hierbei wird von der Eigenschaft des in 4) beschriebenen Impulscode Gebrauch gemacht, dass in der Speicherleitung keine engen Impulspaare auftreten. Der Minimalabstand beträgt 2 Stellenperioden, kann aber durch eine unwesentliche Schaltungsänderung noch weiter vergrößert werden.

Anmerkung bei der Korr.: Vorläufig wurde die Speicherkapazität auf 300 Dezimalen erhöht.

Die beiden Dioden D_1 , D_2 erzeugen bei Überschreiten einer Signalamplitude von 4 V (Spitze zu Spitze) eine Regelspannung, welche dem ersten Transistor T_1 zugeführt wird. Ohne Regelspannung beträgt die Gesamtverstärkung etwa 10^4 , die Anstiegszeit (bei ideal rechteckiger Impulsflanke am Eingang) $0,15 \mu\text{sec}$. Der Vorteil der Transistoren für die vorliegende Anwendung liegt nicht nur in ihrer Kleinheit und geringem Stromverbrauch, sondern vor allem in ihrer günstigen Anpassung an die niedrige Impedanz der magnetomechanischen Wandler und der dadurch bedingten Unempfindlichkeit gegen äussere Störungsquellen.

Literatur.

- 1) G. W. HUTCHINSON and G. G. SCARROTT, Phil. Mag. **42**, II, 792 (1951).
- 2) H. L. SCHULTZ, G. F. PIEPER und L. ROSLER, Rev. Sci. Instr. **27**, 437 (1956).
- 3) LEWIS and WELLS, Millimicrosecond Pulse Techniques (Pergamon Press, London 1954).
- 4) D. MAEDER, Helv. Phys. Acta **29**, 459 (1956).

Résonance paramagnétique dans la bande de 10,000 MC/s. de l'euporium et du gadolinium soumis à un champ cristallin cubique

par Charles Rytter.

(20. VI. 1957.)

Résumé. L'euporium bivalent et le gadolinium trivalent apparaissent comme impurétés dans la fluorine naturelle CaF_2 . Ils sont soumis à un champ électrique de symétrie cubique et sont tous-deux dans un état de base $^8S_{7/2}$. Les spectres de résonance paramagnétique observés à 10,000 MC/s. permettent de déduire la séparation de base totale ΔE , le rapport R entre les trois sous-niveaux Stark qui est légèrement différent de $3/5$, et le facteur de Landé g . On a trouvé les valeurs suivantes:

Gd^{3+} : $\Delta E = 0,1491 \pm 0,0008 \text{ cm}^{-1}$; $R = 0,596 \pm 0,002$; $g = 1,9918 \pm 0,0010$
 Eu^{2+} : $\Delta E = 0,1784 \pm 0,0009 \text{ cm}^{-1}$; $R = 0,612 \pm 0,003$; $g = 1,9927 \pm 0,0010$

Pour l'euporium, la structure hyperfine des deux isotopes est résolue pour la direction 001 du champ magnétique. Le rapport des moments nucléaires et les constantes de couplage K valent:

$$K_{151} = 32,62 \pm 0,10 \text{ gauss}; K_{153} = 16,23 \pm 0,10 \text{ gauss};$$

$$\frac{\mu_{151}}{\mu_{153}} = 2,26 \pm 0,02.$$

Le spectrographe herzien utilisé pour ces expériences permet l'étude de l'absorption paramagnétique en éliminant la dispersion. Il est décrit sommairement et le schéma des éléments nouveaux est donné.

La résonance paramagnétique est due aux transitions dipolaires magnétiques induites par un champ de radio-fréquence entre les sous-niveaux magnétiques d'un même état atomique, lorsque ceux-ci sont séparés par un champ magnétique extérieur. Dans la première partie de ce travail, nous décrirons un spectrographe herzien permettant l'étude de ce phénomène à une fréquence de 9200 MC/s. Dans la seconde partie, nous présenterons les observations faites sur l'euporium bivalent et le gadolinium trivalent dispersés dans le réseau cubique du fluorure de calcium, et nous les comparerons aux résultats provenant de l'étude théorique de ce problème.

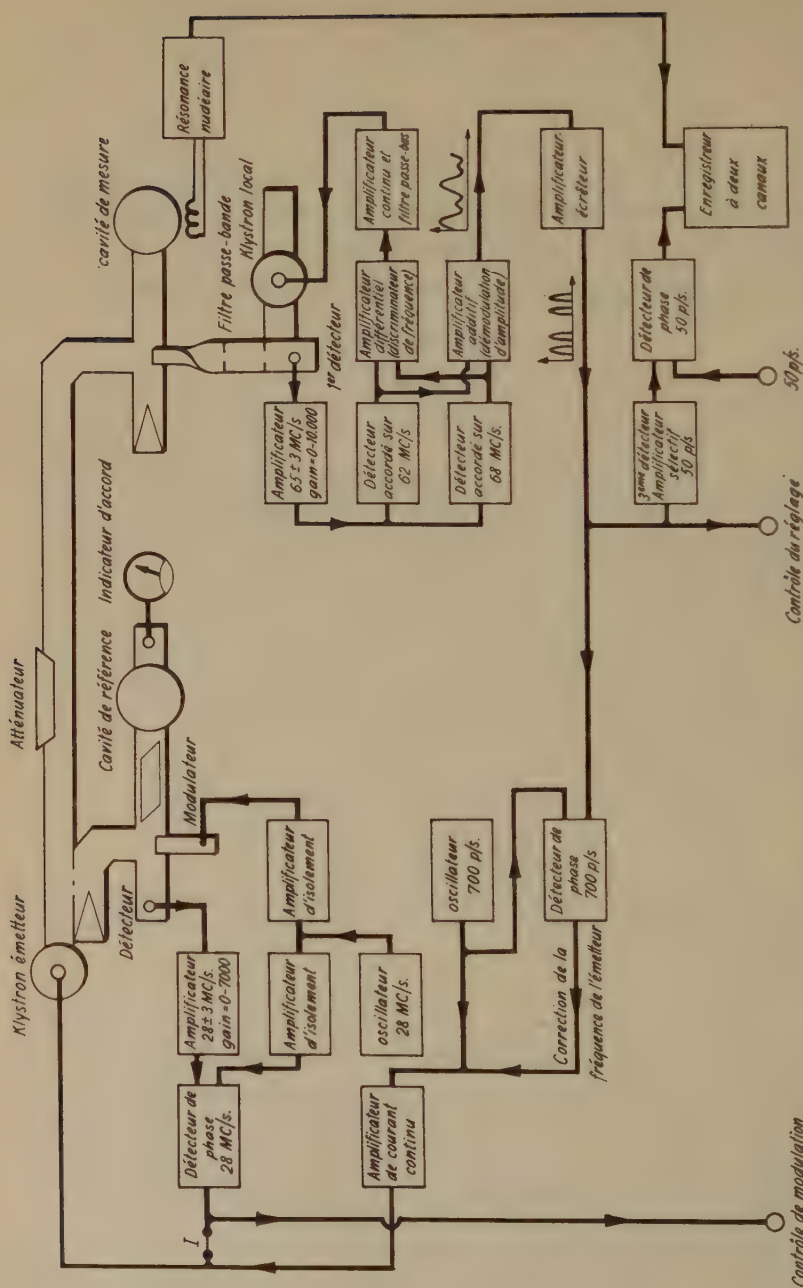


Fig. 1. Schéma général du spectrographe.

I. Dispositif expérimental.

1. Introduction.

Le dispositif expérimental a pour fonction la mesure de l'énergie absorbée par le corps paramagnétique en fonction d'un champ magnétique lentement variable, dans la bande des longueurs d'onde de 3,2 cm. Il se compose essentiellement d'un émetteur fournissant les ondes électromagnétiques, d'une cavité résonante contenant l'échantillon et placée dans l'entrefer de l'électroaimant, d'un récepteur à faible bruit de fond, d'un dispositif de résonance nucléaire permettant la mesure du champ magnétique et d'un enregistreur fournissant simultanément le spectre recherché et l'échelle du champ magnétique.

Bien que dérivé de principes devenus classiques, ce dispositif est muni de certains perfectionnements lui permettant d'observer l'absorption paramagnétique indépendamment de tout phénomène de dispersion; des réglages automatiques de fréquence agissant en permanence lui permettent de fonctionner plusieurs heures de suite dans des conditions identiques, sans qu'aucune retouche des réglages ne soit nécessaire. Cette particularité est utile lors de l'enregistrement de spectres étendus pouvant durer une heure.

Le schéma de principe de l'appareil*) apparaît dans la figure 1 et les détails caractéristiques sont représentés dans les figures 3 et 4. Nous allons en décrire brièvement le fonctionnement.

2. La cavité de mesure et le pont.

La cavité de mesure fonctionne dans le mode TE_{101} ; elle est disposée de telle sorte que le champ magnétique oscillant auquel est soumis l'échantillon soit perpendiculaire au champ statique. Si la susceptibilité complexe du spécimen est exprimée par $\chi = \chi' + i\chi''$ et si l'émetteur fournit une fréquence fixe accordée sur celle de la cavité en l'absence de résonance, la variation de la puissance réfléchie par la cavité est proportionnelle à $\chi'^2 + \chi''^2$, donc au carré du module de la susceptibilité¹⁾. Si les courbes de résonance étudiées ne sont pas très étroites, et surtout si elles sont multiples, leur forme n'exprime que très imparfaitement la variation de χ'' en fonction du champ magnétique, et ne permet pas de détermination précise de la position de ces résonances²⁾. Ce défaut est éliminé par une modulation de la fréquence de l'émetteur sur laquelle nous reviendrons. On peut donc négliger la présence de χ' pour ne considérer

*) Tous les organes de l'appareil ont été construits et mis au point par l'auteur.

que l'effet de χ'' sur les caractéristiques électriques de la cavité, ce qui revient à supposer que l'émetteur est toujours accordé sur la fréquence propre de la cavité. Posons, pour l'énergie perdue par période:

$$\begin{aligned}\frac{1}{Q''} &= \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\text{Energie absorbée par } \chi''}{\text{Energie présente dans la cavité}} \\ \frac{1}{Q_0} &= \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\text{Energie perdue par conduction et pertes diélectriques}}{\text{Energie présente dans la cavité}} \\ \frac{1}{Q_1} &= \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\text{Energie perdue par rayonnement par le couplage}}{\text{Energie présente dans la cavité}} \\ \frac{1}{Q} &= \frac{1}{Q''} + \frac{1}{Q_0} \quad \text{qui exprime toutes les pertes autres que} \\ &\quad \text{par rayonnement dans le guide de couplage.}\end{aligned}$$

Le coefficient de réflexion de la cavité vaut en général

$$R_c = \frac{\left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right) - i \left(2 Q_1 \frac{f - f_0}{f_0}\right)}{\left(1 + \frac{Q_1}{Q}\right) + i \left(2 Q_1 \frac{f - f_0}{f_0}\right)}$$

et à la résonance

$$R_c = \frac{\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} - \frac{1}{Q''}}{\frac{1}{Q_1} + \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q''}}$$

en explicitant les pertes magnétiques. Celles-ci étant petites par rapport à toutes les autres, on a

$$\frac{1}{Q''} \ll \frac{1}{Q_1} ; \frac{1}{Q_0}$$

et l'on peut définir la sensibilité de la cavité par

$$S = \frac{\partial R_c}{\partial \left(\frac{1}{Q''}\right)} \quad \text{pour } \frac{1}{Q''} = 0$$

ce qui donne

$$S = - \frac{2 Q_1}{\left(1 + \frac{Q_1}{Q_0}\right)^2}.$$

Cette expression passe par un maximum pour $Q_1 = Q_0$, c'est-à-dire lorsque la cavité est adaptée au guide et que la puissance réfléchie est nulle en l'absence d'absorption. Elle est d'autant plus grande que Q_1 ou Q_0 sont grands. La bande passante du circuit récepteur étant beaucoup plus étroite que celle définie par la surtension de la cavité résonante, le bruit dû à l'agitation thermique

ne dépendant pas de cette surtension et le rapport signal/bruit est proportionnel à Q_0 .

La cavité utilisée, cylindrique, fonctionnant dans le mode TE_{101} , présente une surtension élevée et une stabilité excellente grâce à l'absence de contacts électriques entre le piston de réglage et le manteau du cylindre. Elle est couplée au guide-ondes par un trou de 7 mm de diamètre, réalisant approximativement la condition $Q_1 = Q_0$; trois vis de réglage permettent d'ajuster le couplage à la valeur désirée; elle est reliée à un pont formé d'un Té magique équilibré par une charge dissipative adaptée. L'amplitude de l'onde transmise au bras 4 est proportionnelle au coefficient de réflexion de la cavité. Si la fréquence de l'émetteur est modulée sinusoïdalement à la fréquence ν au voisinage de la résonance de la cavité, et si celle-ci est presque adaptée au guide, l'amplitude $A(t)$ de l'onde

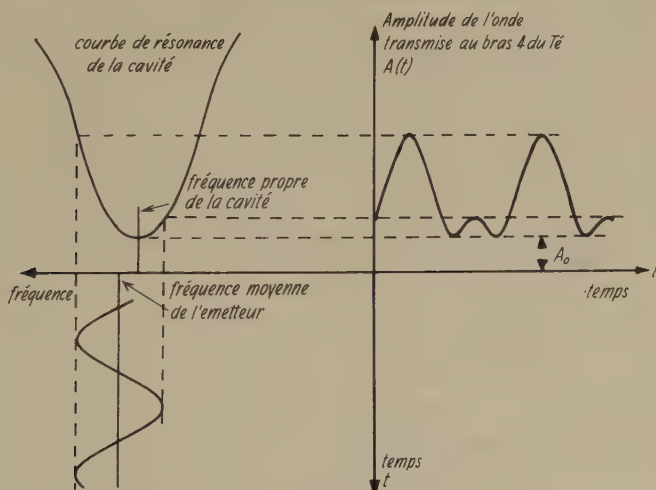


Fig. 2.

Modulation de fréquence de l'émetteur et amplitude des ondes centimétriques à la sortie du pont (Té magique).

transmise au bras 4 est celle représentée dans la figure 2. Le minimum A_0 de l'amplitude $A(t)$ ne dépend que de Q_1/Q . Les petites variations de A_0 sont proportionnelles à χ'' . Le premier terme du développement en série de FOURRIER de la fonction périodique $A(t)$ est une sinusoïde de fréquence ν , dont l'amplitude et la phase définissent de manière univoque la différence entre la fréquence moyenne de l'émetteur et celle de la cavité, permettant ainsi la mesure de la dispersion paramagnétique ou la correction de cette différence par un dispositif électronique.

Remarque. Toute dissymétrie dans la cavité, et en particulier celle due à la forme irrégulière de l'échantillon, crée un couplage entre les modes dégénérés TE_{101} et TM_{111} , d'où résulte une diminution appréciable de la surtension. Il s'est révélé utile, pour l'étude de cristaux peu symétriques, de disposer un support d'assez gros diamètre, débordant largement l'échantillon, pour diminuer l'effet nuisible de ce dernier sur la configuration du champ électromagnétique.

3. Le générateur d'ondes centimétriques.

Le générateur d'ondes centimétriques est un klystron 723 A/B dont la fréquence d'oscillation est stabilisée par la méthode de POUND³). On sait que dans ce procédé, la fréquence de l'émetteur est comparée à la fréquence propre d'une cavité de référence par l'intermédiaire d'une modulation d'amplitude (dans notre cas à la fréquence de 28 MC/s.) et d'une détection de phase de l'onde réfléchie par la cavité. Toute variation de la fréquence de l'oscillateur peut être représentée par l'action d'une tension ΔU_k appliquée au réflecteur d'un klystron parfait. D'autre part, le dispositif de POUND fournit à la sortie du détecteur de phase une tension ΔU_d proportionnelle à la différence entre la fréquence de l'émetteur et celle de la cavité, à divers paramètres des éléments utilisés caractérisés globalement par α , et au gain g de l'amplificateur à 28 MC/s. On a donc

$$\Delta U_d = -g \alpha \Delta U_k$$

le signe — exprime l'action stabilisatrice du système.

En fonctionnement normal, l'interrupteur I (fig. 1) est fermé et le problème peut être traité comme celui d'un amplificateur de gain g muni d'une contre-réaction de tension de taux α . Si la résistance interne de l'amplificateur sans contre-réaction est R_i , elle devient, comme on sait, lorsque l'on applique la contre-réaction

$$R_i' = \frac{R_i}{1 + \alpha g}$$

en négligeant les déphasages.

Ainsi, l'injection d'un courant connu dans le circuit du réflecteur, par le canal de l'amplificateur de courant représenté sur la figure, développe aux bornes de R_i' une tension d'autant plus faible que αg est plus grand. En effectuant le rapport de cette tension pour le gain g nul et le gain maximum, on déduit immédiatement le taux de stabilisation du système: on dispose là d'un moyen très sûr et commode de vérifier le fonctionnement correct de la stabilisation de fréquence. C'est également par ce canal que l'on crée la modula-

tion de fréquence nécessaire à l'élimination de la dispersion, et la correction de la fréquence moyenne de l'oscillateur par rapport à celle de la cavité de mesure.

En appliquant une tension en dent de scie à l'entrée de l'amplificateur de courant et en ouvrant l'interrupteur I, on peut observer à l'oscillographe la tension de sortie du détecteur de phase. Elle doit présenter l'aspect classique de la courbe de réponse d'un discriminateur de fréquence dont il est alors aisé de régler les éléments.

4. Le récepteur hétérodyne.

Le récepteur comporte en oscillateur local un klystron 723 A/B dont la fréquence est stabilisée par rapport à celle de l'émetteur, et un amplificateur de moyenne fréquence fonctionnant à 65 MC/s. Cette fréquence est choisie pour éviter toute interférence avec les 28 MC/s. du stabilisateur de POUND.

Le mélangeur choisi n'est pas le plus sensible qu'il soit possible de concevoir, mais il allie des caractéristiques satisfaisantes à une grande facilité de mise au point et d'emploi⁴).

Une double triode suivant le deuxième détecteur fournit le signal de basse fréquence porteur d'information et la tension d'erreur à appliquer au klystron local pour en stabiliser la fréquence, de la manière suivante: les fréquences de résonance des deux circuits accordés sont décalées de part et d'autre de la moyenne fréquence de 3 MC/s.; la différence des tensions détectées, qui apparaît dans l'anode de l'une des triodes a les propriétés de la réponse d'un discriminateur⁵), tandis que la somme de ces tensions qui apparaît dans la cathode commune a les propriétés d'une détection d'amplitude.

Il est possible d'injecter une tension de modulation en dent de scie dans le réflecteur du klystron afin de contrôler à l'oscillographe la réponse du discriminateur et d'en régler les éléments.

5. Amplificateurs de basse fréquence, détecteur de phase, enregistreur.

Le signal de basse fréquence, à la sortie du deuxième détecteur a l'aspect représenté dans la figure 2; après avoir été inversé, amplifié, écrêté, il se réduit à des impulsions correspondant au minima de $A(t)$, dont les variations de hauteur sont proportionnelles aux variations de A_0 , donc de χ'' ; celles-ci sont détectées par un volt-mètre de crête appelé troisième détecteur. Le champ magnétique étant modulé à 50 périodes par seconde, il apparaît une modulation de A_0 proportionnelle à $\partial\chi''/\partial H$, qui, détectée dans un amplificateur synchrone (lock-in), actionne l'enregistreur mécanique par l'intermédiaire d'un amplificateur continu de constante de temps ré-

6. Le champ magnétique.

Le champ magnétique est produit par un électroaimant de WEISS de 145 mm de diamètre de pièces polaires*), muni d'anneaux de correction calculés par la méthode de ROSE⁶⁾, destinés à augmenter l'homogénéité du champ. Le courant nécessaire est fourni par une dynamo de 10 kW dont la tension est opposée à la différence de potentiel développée entre une extrémité et le curseur d'un potentiomètre de précision**) parcouru par un courant constant. Il en résulte une tension d'erreur, qui, convenablement amplifiée, détermine le courant d'excitation de la génératrice, comme le montre la figure 5.

La qualité du potentiomètre et l'effet de stabilisation du montage sont tels que la variation aléatoire du champ, due essentiellement

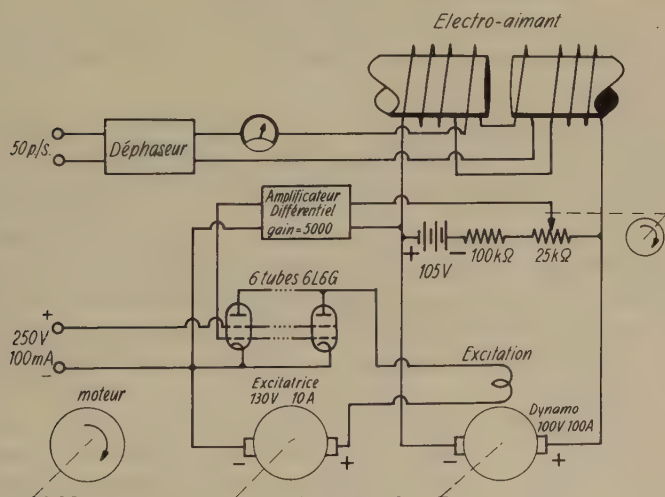


Fig. 5.

Stabilisation et commande du champ magnétique.

aux irrégularités de la tension et de la fréquence du secteur alimentant le moteur de la dynamo, est d'environ 0,1 gauss. Cette valeur a été obtenue en fixant le champ exactement au centre d'une raie de résonance étroite (DPPH) et en enregistrant la fluctuation de $\partial\chi''/\partial H$; cette dernière grandeur varie linéairement avec H au voi-

*) Mis à notre disposition par l'Institut du Radium, à Paris, auquel va toute notre reconnaissance.

**) Helipot Corporation, type B, 15 tours, 25,000 ohms.

sinage de la résonance et permet par conséquent l'évaluation des variations du champ magnétique.

Le potentiomètre est entraîné par un moteur synchrone et un train d'engrenage pour provoquer la variation lente du champ imposée par la technique d'enregistrement. La vitesse de variation du champ magnétique est en général comprise entre 20 et 120 gauss/min.

7. Mesure du champ magnétique.

Le champ magnétique est déterminé par de nombreux points marqués sur les enregistrements, dus à la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton.

La tête de mesure comprend un auto-oscillateur dynatron dérivé de la description de KNOBEL et HAHN⁷); elle est suivie d'un détecteur à impédance infinie, d'un amplificateur de basse fréquence et d'un amplificateur synchrone actionnant la seconde plume de l'enregistreur mécanique.

La fréquence peut être ajustée entre 10 et 20 MC/s., permettant la mesure de champs compris entre 2348 et 4696 gauss environ. Ce domaine peut être étendu par l'emploi de bobines interchangeables.

Pour établir l'échelle du champ magnétique pendant un enregistrement on règle l'oscillateur, chaque fois qu'un passage à la résonance s'est produit, sur l'harmonique suivant d'un générateur dont la fréquence fondamentale est 500 KC/s., en obtenant des battements de fréquence nulle. Le générateur est piloté par un oscillateur à quartz dont la fréquence a été comparée à celle de l'émetteur de radio-diffusion de Droitwich. On dispose ainsi de points de repère distants de 117,431 gauss les uns des autres. Ils ne sont cependant pas équidistants sur les graphiques en raison du traînage et de la saturation du champ magnétique. On en tient compte, dans les mesures de précision, en interpolant entre les marquages au moyen d'une fonction du troisième degré dont les coefficients sont déterminés par identification en quatre points. L'expérience a montré, en définitive, que la précision et la fidélité des mesures atteint 0,5 gauss.

8. Alimentation.

Les hautes tensions nécessaires sont fournies par des alimentations stabilisées, et le courant de chauffage provient d'une batterie d'accumulateurs d'une capacité totale de 200 ampère-heure.

9. *Caractéristiques numériques du spectrographe.*

Fréquence (bande X)	9300 MC/s.
Fluctuation de la fréquence moyenne de l'émetteur	50 p/s.
Taux de stabilisation de l'émetteur	800
Amplitude normale de la modulation de fré- quence (swing)	20 kC/s.
Fréquence de la modulation	700 p/s.
Stabilité du champ magnétique	0,1 gauss
Vitesse de variation du champ	20-120 gauss/min.
Constantes de temps de l'enregistreur	1-30 s.

II. *Résonance paramagnétique de l'euporium et du gadolinium.*1. *Introduction.*

L'euporium bivalent et le gadolinium trivalent, tous deux paramagnétiques, apparaissent comme impuretés dans la fluorine naturelle CaF_2 . La structure de ce cristal se compose d'un réseau cubique simple formé des ions F^- dont une maille sur deux loge en son centre un ion Ca^{2+} . Ces derniers forment donc un réseau cubique à faces centrées de période double, imbriqué dans le précédent. Il n'est pas établi si les ions étrangers occupent des cellules vides ou s'ils sont substitués à des ions calcium, bien que cette seconde possibilité semble être la plus probable car le cristal EuF_2 est isomorphe de CaF_2 . Cependant, dans un cas comme dans l'autre, ils sont soumis à un champ cristallin purement cubique.

2. *Structure fine.*

L'état fondamental des ions Eu^{2+} et Gd^{3+} appartient à la configuration $4f^7$ et peut être décrit en première approximation par un état $^8S_{7/2}$. Il n'est perturbé par le champ électrique que dans la mesure où sa description exacte comporte des termes appartenant aux états suivants P, D, F, \dots

Le problème d'un état 8S soumis simultanément à un champ électrique de symétrie cubique et un champ magnétique uniforme a été abordé par KITTEL et LUTTINGER⁸⁾ et traité en détails par LACROIX⁹⁾. Sous l'effet du champ cristallin, le niveau 8 fois dégénéré se sépare en trois sous-niveaux, deux doubles et un quadruple, appartenant respectivement aux représentations Γ_6, Γ_7 et Γ_8 du groupe cubique selon БЕТHE¹⁰⁾; le rapport des écarts d'énergie est de 3/5 en limitant le calcul aux termes prépondérants, mais on peut en exprimer

la valeur exacte en introduisant une correction ε conformément à la figure 6. Ces sous-niveaux se séparent à leur tour complètement sous l'effet d'un champ magnétique, et si ce dernier est assez grand, ils divergent linéairement avec des pentes égales à $\mu_0 M g \beta H$, où M est le nombre quantique magnétique.

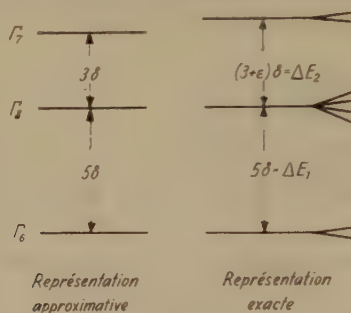


Fig. 6.

Séparation du niveau fondamental sous l'action d'un champ électrique de symétrie cubique.

L'énergie des niveaux, dans le cas général d'un champ magnétique de grandeur et de direction quelconques, est exprimée par les racines de l'équation séculaire du 8^e degré établie par LACROIX (*l. c.*). Lorsque l'énergie magnétique est au moins égale à la séparation Stark, ce qui est le cas dans nos expériences, ces racines peuvent être remplacées par des développements rapidement convergents et l'on obtient pour l'énergie des transitions entre sous-niveaux consécutifs les relations suivantes pour les trois directions principales du réseau cubique:

$$X = \frac{h\nu}{\delta} \quad \text{et} \quad u = \frac{g\beta\mu_0 H}{\delta}$$

Direction 001

$$\begin{aligned} 5/2 \rightarrow 7/2 : X &= u_1 + 5 + \frac{5}{12}\varepsilon - \frac{5}{8u_1} + \frac{35}{96}\frac{\varepsilon}{u_1} - \frac{65}{128u_1^2} \\ 3/2 \rightarrow 5/2 : X &= u_2 - \frac{5}{2} + \frac{375}{256u_2^2} \\ 1/2 \rightarrow 3/2 : X &= u_3 - 3 - \frac{7}{12}\varepsilon + \frac{5}{8u_3} - \frac{35}{96}\frac{\varepsilon}{u_3} - \frac{85}{128u_3^2} \\ -1/2 \rightarrow 1/2 : X &= u_4 + \frac{35}{32u_4} + \frac{35}{48}\frac{\varepsilon}{u_4} \\ -3/2 \rightarrow -1/2 : X &= u_5 + 3 + \frac{7}{12}\varepsilon + \frac{5}{8u_5} - \frac{35}{96}\frac{\varepsilon}{u_5} + \frac{85}{128u_5^2} \\ -5/2 \rightarrow -3/2 : X &= u_6 + \frac{5}{2} - \frac{375}{256u_6^2} \\ -7/2 \rightarrow -5/2 : X &= u_7 - 5 - \frac{5}{12}\varepsilon - \frac{5}{8u_7} + \frac{35}{96}\frac{\varepsilon}{u_7} + \frac{65}{128u_7^2} \end{aligned}$$

Direction 011

$$5/2 \rightarrow 7/2 : X = u_1 - \frac{5}{4} + \frac{5}{96} \varepsilon + \frac{475}{128 u_1} + \frac{2275}{3072} \frac{\varepsilon}{u_1} + \frac{685}{8192 u_1^2}$$

$$3/2 \rightarrow 5/2 : X = u_2 - \frac{5}{8} + \frac{35}{96} \varepsilon + \frac{435}{192 u_2} + \frac{35}{48} \frac{\varepsilon}{u_2} - \frac{21695}{16384 u_2^2}$$

$$1/2 \rightarrow 3/2 : X = u_3 + \frac{3}{4} + \frac{49}{96} \varepsilon - \frac{475}{128 u_3} - \frac{2275}{3072} \frac{\varepsilon}{u_3} + \frac{10925}{8192 u_3^2}$$

$$-1/2 \rightarrow 1/2 : X = u_4 + \frac{2195}{512 u_4} + \frac{1505}{3072} \frac{\varepsilon}{u_4}$$

$$-3/2 \rightarrow -1/2 : X = u_5 - \frac{3}{4} - \frac{49}{96} \varepsilon - \frac{475}{128 u_5} - \frac{2275}{3072} \frac{\varepsilon}{u_5} - \frac{19925}{81924 u_5^2}$$

$$-5/2 \rightarrow -3/2 : X = u_6 - \frac{5}{8} + \frac{35}{96} \varepsilon + \frac{435}{192 u_6} + \frac{35}{48} \frac{\varepsilon}{u_6} - \frac{21695}{16384 u_6^2}$$

$$-7/2 \rightarrow -5/2 : X = u_7 + \frac{5}{4} - \frac{5}{96} \varepsilon + \frac{475}{128 u_7} + \frac{2275}{3072} \frac{\varepsilon}{u_7} - \frac{685}{8192 u_7^2}$$

Direction 111

$$5/2 \rightarrow 7/2 : X = u_1 - \frac{10}{3} - \frac{5}{9} \varepsilon + \frac{10}{9 u_1} - \frac{70}{243} \frac{\varepsilon}{u_1} + \frac{370}{243 u_1^2}$$

$$3/2 \rightarrow 5/2 : X = u_2 + \frac{5}{3} + \frac{35}{54} \varepsilon + \frac{40}{27 u_2} + \frac{140}{243} \frac{\varepsilon}{u_2} - \frac{440}{243 u_2^2}$$

$$1/2 \rightarrow 3/2 : X = u_3 + 2 - \frac{7}{27} \varepsilon + \frac{10}{9 u_3} - \frac{70}{243} \frac{\varepsilon}{u_3} - \frac{170}{81 u_3^2}$$

$$-1/2 \rightarrow 1/2 : X = u_4 - \frac{20}{9 u_4} + \frac{140}{243} \frac{\varepsilon}{u_4}$$

$$-3/2 \rightarrow -1/2 : X = u_5 - 2 + \frac{7}{27} \varepsilon + \frac{10}{9 u_5} - \frac{70}{243} \frac{\varepsilon}{u_5} + \frac{170}{81 u_5^2}$$

$$-5/2 \rightarrow -3/2 : X = u_6 - \frac{5}{3} - \frac{35}{54} \varepsilon + \frac{40}{27 u_6} + \frac{140}{243} \frac{\varepsilon}{u_6} + \frac{440}{243 u_6^2}$$

$$-7/2 \rightarrow -5/2 : X = u_7 + \frac{10}{3} + \frac{5}{9} \varepsilon + \frac{10}{9 u_7} - \frac{70}{243} \frac{\varepsilon}{u_7} - \frac{370}{243 u_7^2}$$

Il est aisé d'expliciter le champ magnétique par une méthode d'itération lorsque les valeurs numériques sont données.

Les intensités asymptotiques des transitions doivent être dans les rapports suivants (8):

$$I_{7/2} : I_{5/2} : \dots : I_{-3/2} : I_{-5/2} = 7:15:12:16:12:15:7.$$

3. Structure hyperfine.

Il est courant d'admettre que la structure hyperfine des raies de résonance, provoquée par le couplage entre les moments magnétiques nucléaire et électronique, répond à la formule :

$$H_{Mm} = H_M - Km - \frac{K^2}{2H_0} \left\{ [I(I+1) - m^2] - m[2M-1] \right\}. \quad (2)$$

Pour le gadolinium, les isotopes 155 et 157 ont un spin de 3/2 et la constante de couplage vaut d'après Low¹¹⁾ 4 et 5,34 gauss respectivement. La structure hyperfine n'est résolue que dans des conditions particulièrement favorables et lorsque la concentration de ces isotopes est accrue artificiellement.

Par contre, l'euprium ne possède que deux isotopes stables, Eu¹⁵¹ et Eu¹⁵³ d'abondances naturelles à peu près égales. Ils ont tous deux un spin nucléaire de 5/2, et l'on doit s'attendre, d'après BLEANEY et Low¹²⁾ à une structure hyperfine de 160 gauss environ. Cependant, le champ cristallin de la fluorine produit une séparation Stark du niveau de base du même ordre de grandeur que l'énergie magnétique des sous-niveaux. Il n'est pas possible, sans erreur appréciable dans le calcul des termes du 2^e ordre de la structure hyperfine, de remplacer les écarts d'énergie entre sous-niveaux par une valeur moyenne, comme on le fait pour établir la formule 2, mais il convient d'introduire la relation plus exacte suivante (LACROIX, loc. cit.):

$$H_{Mm} = H_M - Km - \frac{K^2}{4H_0} \left[F(M)f(-m) + F(-M+1)f(m) - F(-M)f(m) \frac{\Delta E_M(H_M)}{\Delta E_{M+1}(H_M)} - F(M-1)f(-m) \frac{\Delta E_M(H_M)}{\Delta E_{M-1}(H_M)} \right]. \quad (3)$$

4. Résultats.

La résonance paramagnétique a été observée sur des fluorines de sources diverses, mais les spectres les mieux résolus ont été obtenus sur des monocristaux de forme cubique, très réguliers, incolores et transparents, provenant de l'île d'Elbe (Italie). Ils contiennent de l'euprium et du gadolinium en quantités à peu près égales si bien que les spectres de ces ions sont superposés.

Les échantillons, fixés au centre de la cavité de mesure sur un poteau en polystyrène, peuvent tourner autour d'un de leurs axes de symétrie d'ordre 2, placé perpendiculairement au champ statique, de telle sorte que les directions 001, 011 et 111 du réseau cristallin puissent être rendues parallèles à ce champ.

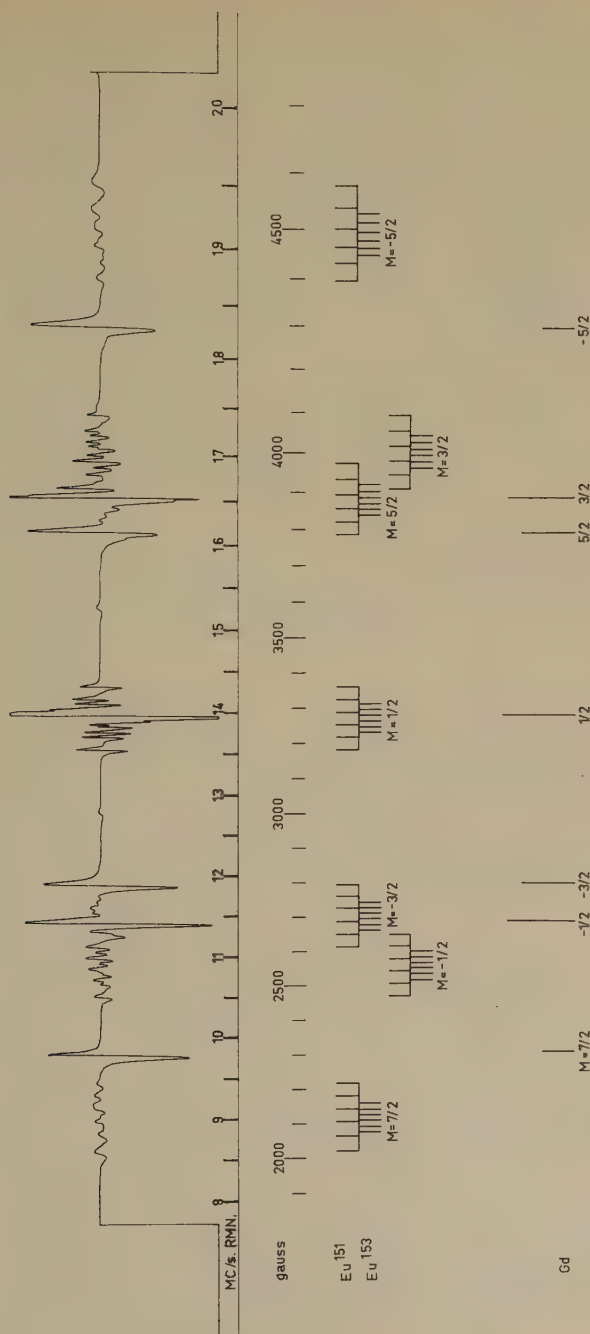


Fig. 7.

Spectre de résonance paramagnétique de Eu^{2+} et Gd^{3+} ; le champ magnétique est appliqué selon la direction 001 du cristal. Les raies sont identifiées par le niveau supérieur de la transition et l'on suppose $\delta > 0$.

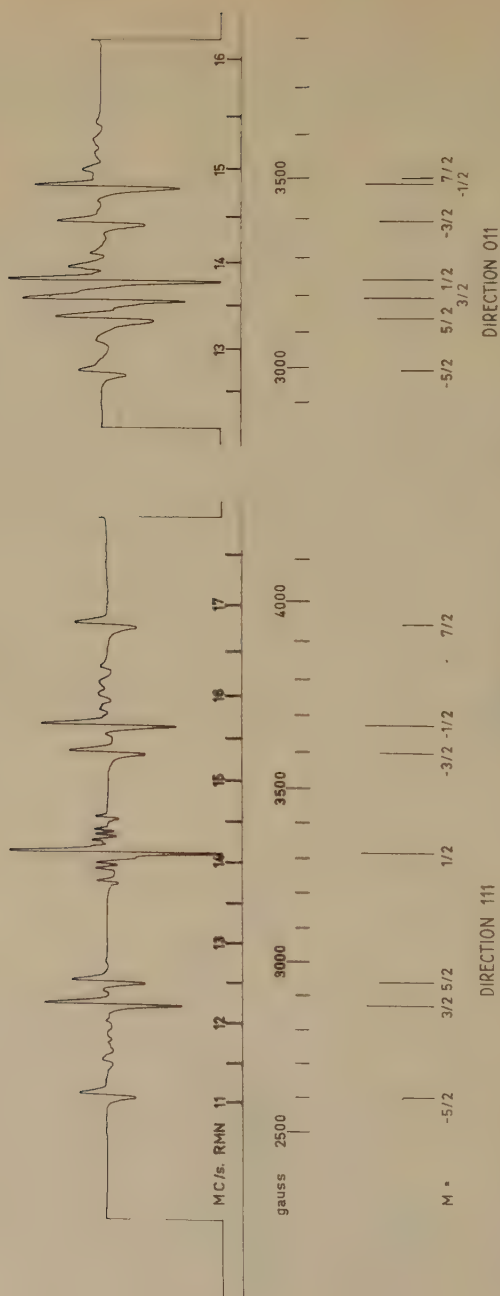


Fig. 8.

Spectre de résonance paramagnétique de Gd^{3+} ; le champ magnétique est appliqué selon les directions 011 et 111 du cristal. Les raies sont identifiées par le niveau supérieur de la transition et l'on suppose $\delta > 0$.

La fréquence des ondes centimétriques a été déduite de l'observation de la résonance du diphényl-picryl-hydrazil dont le facteur g est connu avec précision¹³).

Les figures 7 et 8 montrent les spectres observés et leur construction théorique pour les trois directions particulières du champ magnétique. Le spectre de l'euprômium n'est pas complètement résolu pour la direction 111 et confondu pour 011. Par contre, le gadolinium est bien visible dans les trois cas. (Le rapport des intensités semble un peu faussé car le balayage du champ magnétique a été doublé pendant l'enregistrement des raies extrêmes afin de les rendre plus visibles.)

La finesse des raies de résonance, l'élimination automatique par le dispositif expérimental de la perturbation due à la dispersion et la précision de lecture des graphiques à grande échelle destinés aux mesures, permettent de situer les raies sans que l'erreur ne dépasse 0,5 gauss.

Les paramètres ont été déterminés par itération en cherchant à obtenir le meilleur accord entre les valeurs expérimentales et celles calculées par les équations de LACROIX. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux I, II et III.

5. Discussion.

Structure fine: on constate en comparant les positions mesurées et calculées des raies de résonances, que le modèle théorique représente correctement le phénomène physique. Les petits écarts observés semblent cependant dépasser les erreurs expérimentales, et seraient plutôt attribués à l'approximation introduite dans le calcul en utilisant des fonctions d'ondes pour lesquelles $J = 7/2$ est « bon nombre quantique ».

Pour les orientations du champ magnétique différentes des trois directions principales du réseau cubique, les raies du gadolinium, à l'exclusion de la transition $-1/2 \rightarrow +1/2$, présentent un dédoublement pouvant atteindre 50 gauss et qui ne semble pas pouvoir être expliqué par un effet Jan-Teller, en raison de ses propriétés de symétrie. Un phénomène analogue a déjà été signalé par HURD, SACHS et HERSHBERGER¹⁴) pour le manganèse bivalent dispersé dans le carbonate de calcium.

La symétrie cubique du champ électrique au voisinage des ions Gd^{3+} prouve que la charge excédentaire n'est pas compensée par une charge de signe contraire localisée à proximité de l'impureté, faute de quoi la symétrie cubique serait détruite.

Tableau I.

Structure fine du gadolinium trivalent

Séparation Stark totale: $\Delta E_1 + \Delta E_2 = 0,1491 \pm 0,0010 \text{ cm}^{-1}$

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = 0,596 \pm 0,002$$

Facteur de Landé: $g = 1,9918 \pm 0,0010$. Fréquence: $f = 9180 \pm 5 \text{ MC/s.}$

Direction	001		011		111	
Transition	champ		champ		champ	
	observé	calculé	observé	calculé	observé	calculé
$5/2 \rightarrow 7/2$	2303	2305	3485 {	3502	3946	3948
$3/2 \rightarrow 5/2$	2684	2684		3485	3682	3682
$1/2 \rightarrow 3/2$	2794	2794	3393	3392	3608	3607
$-1/2 \rightarrow 1/2$	3281	3280	3238	3239	3321	3320
$-3/2 \rightarrow -1/2$	3792	3793	3136	3138	2943	2942
$-5/2 \rightarrow -3/2$	3883	3884	3188	3190	2877	2876
$-7/2 \rightarrow -5/2$	4297	4297	2990	2991	2610	2610

Note: Les transitions sont indiquées en supposant $\delta > 0$.**Tableau II.**

Structure fine de l'euporium bivalent.

Séparation Stark totale: $\Delta E_1 + \Delta E_2 = 0,1784 \pm 0,0010 \text{ cm}^{-1}$

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = 0,612 \pm 0,003$$

Facteur de Landé: $g = 1,9927 \pm 0,0010$. Fréquence: $f = 9180 \pm 5 \text{ MC/s.}$

Transition	Direction 001	
	observé	calculé
$5/2 \rightarrow 7/2$	4488	4487
$3/2 \rightarrow 5/2$	4001	4001
$1/2 \rightarrow 3/2$	3880	3881
$-1/2 \rightarrow 1/2$	3273	3273
$-3/2 \rightarrow -1/2$	2702	2703
$-5/2 \rightarrow -3/2$	2559	2558
$-7/2 \rightarrow -5/2$	2117	2118

Note: Les transitions sont indiquées en supposant $\delta > 0$.

Tableau III.

Structure hyperfine de l'euporium bivalent.

$$K_{151} = 36,62 \pm 0,10 \text{ gauss}$$

$$\frac{\mu_{151}}{\mu_{153}} = 2,256 \pm 0,020$$

$$K_{153} = 16,23 \pm 0,10 \text{ gauss}$$

$$K\delta > 0$$

Direction 001							
Transition	champ calculé		champ observé	Transition	champ calculé		champ observé
	Eu ¹⁵¹	Eu ¹⁵³			Eu ¹⁵¹	Eu ¹⁵³	
5/2 → 7/2	2021,3		2021,4	- 7/2 → - 5/2	4396,6		4396,5
	2065,2		} 2069,9		4430,1		4428,7
		2075,2				4447,2	4446,1
		2092,9	2091,5			4462,8	} 4462,6
	2107,2		} 2110,9		4464,8		
		2110,1				4478,6	4477,2
		2126,9	2126,1			4494,7	4496,3
		2143,2	} 2146,2		4500,5		} 4508,1
	2146,9					4511,0	
		2159,0	2158,7			4527,5	} 4530,6
2184,2		2183,4	4537,5				
2218,6		2218,6	4575,7		4575,8		
- 3/2 → - 1/2	2469,7		voir dernière colonne	- 5/2 → - 3/2			2470,2
	2506,7						2506,4
		2518,5					2518,1
		2534,8					2535,7
	2543,1						2542,2
		2551,0					2550,1
		2567,1					2566,0
	2579,0						} 2580,8
		2583,0					
		2598,9					2598,0
					2611,9		} 2613,8
	2614,2						
	2648,7				2650,2		} 2650,5
						2661,8	
						2678,5	2558,7
					2687,8		(Gd)
						2694,9	} 2711,8
						2711,2	
					2724,6		} 2726,3
			2727,2				
			2743,0	2742,7			
		2760,4		2759,8			
		2795,1		(Gd)			

Tableau III. — (Suite)

Transition	champ calculé		champ observé	Transition	champ calculé		champ observé
	Eu ¹⁵¹	Eu ¹⁵³			Eu ¹⁵¹	Eu ¹⁵³	
3/2 → 5/2	3784,3		voir dernière colonne	1 2 → 3 2			(Gd)
	3820,3						3820,8
		3838,3					3837,4
		3854,4					3856,3
	3857,1						
		3870,7					3875,7
							(Gd)
		3887,2					3889,0
	3894,8						
		3903,8			3908,3		3908,8
		3920,5					3920,9
	3933,4				3942,9		3932,6
						3960,6	3942,9
	3973,0						3960,3
						3976,4	3977,2
					3978,5		
Direction 001							
-1/2 1/2	3183,5		3183,5	-1/2 1/2	3234,8		3234,8
	3219,3		3219,2		3271,2		3269,8
		3233,1	3232,8			3286,8	3287,6
		3249,2	3248,9			3303,0	3303,9
	3255,0		3254,5		3307,9		
		3265,3	3264,5			3319,3	
			(Gd)				(Gd)
		3281,4	3284,5			3335,6	3336,8
	3291,0		3290,2		3344,9		3347,8
		3297,5	3297,5			3352,0	3351,7
		3313,6	3313,2			3368,4	3368,7
	3327,0		3326,7		3382,3		3382,4
	3363,0		3363,4		3419,9		3419,7
Direction 111							

Note 1: Les transitions sont indiquées en supposant $\delta > 0$.

Note 2: Les raies sont calculées en appliquant la formule 3 aux valeurs observées de la structure fine.

Structure hyperfine: l'effet Stark relativement important dans le cas de la fluorine permet une étude détaillée des effets du second ordre sur la structure hyperfine. On peut, en particulier, déterminer le signe de la constante de couplage K relativement à celui du paramètre δ du champ cristallin. Il faut remarquer aussi que la forme exacte de la séparation hyperfine (formule 3) conduit à un excellent accord avec l'expérience, ce qui la justifie pleinement, tandis que la forme habituelle (2) introduit des erreurs de l'ordre de 10 gauss sur les raies latérales.

L'ensemble des valeurs de K citées à ce jour pour Eu^{151} sont les suivantes:

$K = 30,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ réseau: SrS (BLEANEY et Low¹²)

$K = 32,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ réseau: SrCl_2 (Low¹¹)

$K = 34,07 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ réseau: CaF_2 (présent travail)

Dans les deux premiers cas, l'effet Stark n'est pas connu, mais dans le premier au moins, il doit être assez faible car la structure hyperfine a été résolue pour la transition $-1/2 \rightarrow +1/2$ dans une poudre, ce qui serait impossible dans le dernier cas à cause de la forte anisotropie de la position de cette raie. On peut donc penser que le champ cristallin joue un rôle non négligeable sur l'interaction de configuration entre les états $5s^2 4f^7$ et $5s 6s 4f^7$.

Institut de Physique de l'Université, Genève.

Bibliographie.

- 1) C. A. WHITHMER et al., Phys. Rev. **74**, 1478 (1948).
- 2) R. T. WEIDNER et C. A. WHITHMER, J. chem. Phys. **20**, 749 (1952).
- 3) R. V. POUND, Rev. sc. Inst. **17**, 490 (1946).
- 4) R. V. POUND, Rad. Lab. Series **16**, 163 et 184 (1945).
- 5) S. N. VAN VOORHIS, Rad. Lab. Series **23**, 37 (1945).
- 6) M. E. ROSE, Phys. Rev. **53**, 715 (1938).
- 7) H. W. KNOEBEL et E. L. HAHN, Rev. sc. Inst. **22**, 904 (1951).
- 8) C. KITTEL et J. M. LUTTINGER, Phys. Rev. **73**, 162 (1948).
- 9) R. LACROIX, Helv. Phys. Acta **30**, 374 (1957).
- 10) H. A. BETHE, Ann. d. Phys. **3**, 133 (1929).
- 11) W. LOW, Phys. Rev. **103**, 1309 (1956).
- 12) B. BLEANEY et W. LOW, Proc. Phys. Soc. **A 68**, 55 (1955).
- 13) C. A. HUTCHISON, R. C. PASTOR et A. G. KOWALSKI, J. chem. Phys. **20**, 534 (1952).
- 14) F. K. HURD, M. SACHS et W. D. HERSHBERGER, Phys. Rev. **93**, 373 (1954).

Théorie de la résonance paramagnétique de l'euporium et du gadolinium soumis à un champ cristallin cubique

par Roger Lacroix.

(20 IV 1957.)

Résumé: L'effet d'un champ cristallin cubique sur les ions Eu^{++} et Gd^{+++} a été étudié en tenant compte de la déviation du couplage Russell-Saunders.

Le spectre magnétique a été calculé par un développement en série pour un champ magnétique élevé faisant un angle quelconque avec les axes cristallins.

La répercussion de la structure fine sur la structure hyperfine, par l'intermédiaire d'effets de second ordre, a également été mise en évidence.

Les ions d'euporium bivalent et de gadolinium trivalent appartiennent tous deux à la configuration $4f^7$. Leur état fondamental est en première approximation un état $^8S_{\frac{7}{2}}$, huit fois dégénéré.

L'action d'un champ électrique de symétrie cubique lève partiellement cette dégénérescence, décomposant le niveau fondamental en deux niveaux doubles et un quadruple.

La dégénérescence restante est elle-même levée par l'application d'un champ magnétique statique, ce qui donne lieu à huit niveaux correspondant aux nombres quantiques magnétiques $M = -\frac{7}{2}$, $M = -\frac{5}{2}$, ..., $M = +\frac{7}{2}$.

Enfin chacun des niveaux de structure fine se démultiplie sous l'action du couplage entre moments magnétiques électronique et nucléaire, provoquant une structure hyperfine particulièrement bien observable dans le cas de l'euporium.

I. L'état fondamental de la configuration $4f^7$.

C'est un fait bien connu que les électrons $4f$ des ions des terres rares présentent un couplage spin-orbite qui répond dans une large mesure à l'approximation de Russell-Saunders. Les différents multiplets d'une configuration $4f^n$ sont donc caractérisés par les nombres quantiques L et S correspondant respectivement aux moments cinétiques totaux orbital et de spin. Quant aux niveaux individuels, ils sont décrits par le nombre quantique J , qui correspond au mo-

ment cinétique total de l'ion. Chacun de ces niveaux est dégénéré $2J + 1$ fois. Les $2J + 1$ états correspondants étant dénombrés par le nombre quantique M qui est compris entre $-J$ et $+J$ et prend des valeurs entières ou demi-entières suivant que J est entier ou demi-entier.

Le niveau fondamental de la configuration $4f^7$ est caractérisé par les nombres quantiques $L = 0$, $S = J = \frac{7}{2}$, en vertu de la loi de Hund selon laquelle ce niveau est, parmi ceux qui ont la multiplicité la plus élevée, celui pour lequel L est maximum. C'est donc un niveau $^8S_{\frac{7}{2}}$.

Selon la quantification $|LSJM\rangle$, les états appartenant à ce niveau dégénéré huit fois s'écrivent $|0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M\rangle$.

Cependant deux faits expérimentaux nous montrent que l'approximation de Russell-Saunders est insuffisante pour expliquer le spectre magnétique des ions considérés.

1° Le facteur spectroscopique g du niveau fondamental n'est pas égal à la valeur prévue 2,0023, c'est-à-dire au rapport gyromagnétique du spin électronique.

2° En présence d'un champ électrique cristallin la dégénérescence du niveau fondamental est partiellement levée, ce qui ne devrait pas être le cas pour un état S .

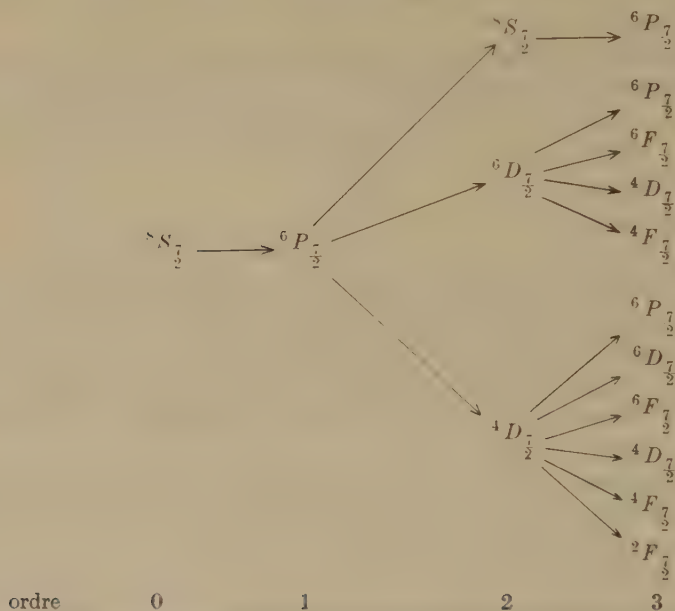
L'approximation de Russell-Saunders est fondée sur l'hypothèse que l'interaction spin-orbite est suffisamment faible vis-à-vis de l'interaction électrostatique des électrons pour qu'on puisse traiter chacun des multiplets indépendamment des autres.

Si tous les électrons de la configuration sont équivalents, l'interaction spin-orbite A est de la forme $\zeta \sum_i (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i)$ la sommation portant sur tous les électrons de la configuration. Cet opérateur commute avec \vec{J} : il est donc diagonal en J et M qui sont ainsi de bons nombres quantiques. L'approximation de Russell-Saunders revient à ne garder de la matrice de A que la partie qui est diagonale en L et S , c'est-à-dire l'opérateur $\lambda(\vec{L} \cdot \vec{S})$, qui commute avec L^2 et S^2 ¹⁾.

Si on veut obtenir une meilleure approximation du niveau fondamental, il faut tenir compte également, par un calcul de perturbation, des éléments de matrice de A non diagonaux en L et S . Les états résultants n'appartiendront évidemment plus à une valeur déterminée de L et S et seuls J et M resteront de bons nombres quantiques.

Les seuls éléments de matrice de A différents de zéro sont ceux qui répondent aux restrictions $\Delta L = 0, \pm 1$ et $\Delta S = 0, \pm 1$, en plus de celles déjà signalées: $\Delta J = 0$, $\Delta M = 0$.

Le tableau suivant nous indique quels sont les états qui, liés par des éléments de l'interaction spin-orbite, interviennent dans les différents ordres du calcul de perturbation.



En se limitant au deuxième ordre, les huit états du niveau fondamental s'expriment par le développement suivant :

$$\begin{aligned}
 | \frac{7}{2} M \rangle = & | 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M \rangle - | 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M \rangle + \frac{ \langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M | A | 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M \rangle }{E_{6P} - E_{8S}} \\
 & - \frac{1}{2} | 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M \rangle + \frac{ \langle 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M | A | 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M \rangle \langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M | A | 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M \rangle }{(E_{6P} - E_{8S})^2} \\
 & + | 2 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M \rangle + \frac{ \langle 2 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M | A | 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M \rangle \langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M | A | 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M \rangle }{(E_{6D} - E_{8S})(E_{6P} - E_{8S})} \\
 & + \sum_{\alpha} | \alpha 2 \frac{3}{2} \frac{7}{2} M \rangle + \frac{ \langle \alpha 2 \frac{3}{2} \frac{7}{2} M | A | 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M \rangle \langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M | A | 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M \rangle }{(E_{\alpha D} - E_{8S})(E_{6P} - E_{8S})}
 \end{aligned}$$

où \sum_{α} exprime la sommation sur les six états $4D_{7/2}$ possibles dans la configuration f^7 .

Les états du niveau fondamental étant ainsi établis, il nous est maintenant possible de calculer le facteur spectroscopique g .

Rappelons que la contribution à l'hamiltonien due à la présence d'un champ magnétique \vec{H} est de la forme suivante:

$$\mathfrak{H}_m = \beta \mu_0 \vec{H} (\vec{L} + g_e \vec{S})$$

où $\beta = 0,9273 \cdot 10^{-23} \text{ Am}^2$ est le magnéton de Bohr,
 $\mu_0 = 1,257 \cdot 10^{-6} \text{ Vs/Am}$, la perméabilité du vide,
 et $g_e = 2,0023$, le rapport gyromagnétique du spin électronique.

Si on suppose \vec{H} parallèle à l'axe de coordonnées Oz , on a:

$$\mathfrak{H}_m = \beta \mu_0 H (L_z + g_e S_z) = \beta \mu_0 H [J_z + (g_e - 1) S_z].$$

La variation d'énergie de l'état $|JM\rangle$ en présence du champ magnétique vaut en première approximation

$$\Delta E = \langle JM | \mathfrak{H}_m | JM \rangle = \beta \mu_0 H \{M + (g_e - 1) \langle JM | S_z | JM \rangle\}.$$

On définit le facteur spectroscopique g comme coefficient de proportionnalité entre ΔE et M .

$$\Delta E = g \beta \mu_0 H M \quad g = 1 + (g_e - 1) \frac{\langle JM | S_z | JM \rangle}{M}.$$

Calculons le facteur g de l'état fondamental $|\frac{7}{2} M\rangle$ en nous limitant à la perturbation de premier ordre.

$$|\frac{7}{2} M\rangle = \left(1 - \frac{a^2}{2}\right) \left|0 \frac{7}{2} \frac{2}{2} M\rangle - a \left|1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M\rangle\right.$$

où on pose

$$a = \frac{\langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M | A | 0 \frac{7}{2} \frac{2}{2} M \rangle}{E_{6P} - E_{8S}}$$

indépendant de M . On obtient:

$$g = (1 - a^2) g(^8S_{\frac{7}{2}}) + a^2 g(^6P_{\frac{7}{2}}).$$

Selon la théorie bien connue de l'effet Zeeman,

$$g(^8S_{\frac{7}{2}}) = 1 + (g_e - 1) \cdot 1 = 2,0023$$

$$g(^6P_{\frac{7}{2}}) = 1 + (g_e - 1) \cdot \frac{5}{7} = 1,7160.$$

Essayons de donner une estimation numérique du g de l'ion Gd^{+++} . Ce calcul nécessite la détermination de la constante a , c'est-à-dire de l'élément de matrice $\langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M | A | 0 \frac{7}{2} \frac{2}{2} M \rangle$ et de la différence d'énergie $E_{6P} - E_{8S}$.

L'opérateur $A = \zeta \sum_i^7 (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i)$ étant somme d'opérateurs agissant sur chaque électron séparément, il est nécessaire d'exprimer l'état $|0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2}\rangle$ sous forme du produit antisymétrique des états d'un électron.

$$\left| 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right\rangle = \left(\overset{+}{3} \overset{+}{2} \overset{+}{1} \overset{+}{0} \overset{+}{-1} \overset{+}{-2} \overset{+}{-3} \right).$$

On obtient :

$$\begin{aligned} A \left| 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right\rangle &= \left| 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right\rangle \left\langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right| A \left| 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right\rangle \\ &= \zeta \left\{ \sqrt{\frac{3}{2}} \left[\left(\overset{+}{3} \overset{+}{2} \overset{-}{1} \overset{-}{0} \overset{-}{-1} \overset{-}{-2} \overset{-}{-2} \right) - \left(\overset{-}{3} \overset{-}{1} \overset{-}{0} \overset{-}{-1} \overset{-}{-2} \overset{-}{-3} \overset{-}{3} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{\frac{5}{2}} \left[\left(\overset{+}{3} \overset{-}{2} \overset{-}{1} \overset{-}{0} \overset{-}{-1} \overset{-}{-3} \overset{-}{-1} \right) - \left(\overset{-}{3} \overset{-}{2} \overset{-}{0} \overset{-}{-1} \overset{-}{-2} \overset{-}{-3} \overset{-}{2} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{3} \left[\left(\overset{-}{3} \overset{-}{2} \overset{-}{1} \overset{-}{0} \overset{-}{-2} \overset{-}{-3} \overset{-}{0} \right) - \left(\overset{-}{3} \overset{-}{2} \overset{-}{1} \overset{-}{-1} \overset{-}{-2} \overset{-}{-3} \overset{-}{1} \right) \right] \right\}. \end{aligned}$$

D'où il résulte :

$$\left\langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right| A \left| 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right\rangle = 14 \zeta.$$

Quant à la valeur de ζ , une interpolation des valeurs tirées de l'expérience par B. R. JUDD²⁾ pour les ions Eu^{+++} et Tb^{+++} nous donne pour Gd^{+++} $\zeta = 1540 \text{ cm}^{-1}$.

Il reste à évaluer la différence d'énergie $E_{6P} - E_{8S}$. La méthode de SLATER³⁾ permet d'exprimer cet écart en fonction de trois paramètres F_2 , F_4 et F_6 .

$$E_{6P} - E_{8S} = 15 F_2 + 165 F_4 + 3003 F_6.$$

Si on utilise l'estimation numérique de B. R. JUDD²⁾ pour ces paramètres, on trouve $E_{6P} - E_{8S} = 31000 \text{ cm}^{-1}$, alors que les mesures d'absorption citées par C. K. JÖRGENSEN⁴⁾ indiquent une limite inférieure de 32000 cm^{-1} . Nous adopterons donc cette dernière valeur.

$$a = \frac{\sqrt{14} \cdot 1540 \text{ cm}^{-1}}{32000 \text{ cm}^{-1}} = 0,180 \quad a^2 = 0,0325$$

$$g = 0,9675 \cdot 2,0023 + 0,0325 \cdot 1,7160 = 1,9930.$$

Le calcul de g au deuxième ordre serait extrêmement long, mais, vu la petitesse de l'effet des termes de cet ordre, on peut les estimer

assez grossièrement sans affecter sensiblement le résultat. On obtient alors :

$$g = 1,9925$$

ce qui est bon accord avec le résultat expérimental de RYTER⁵⁾

$$g = 1,9918 \pm 0,0010.$$

Les données spectroscopiques nous manquent pour développer un calcul semblable dans le cas de l'euporium.

II. L'influence du champ électrique cristallin.

Etudions l'action d'un champ électrique de symétrie cubique sur l'état fondamental de la configuration $4f^7$.

La majeure partie de ce problème peut être traitée par la théorie des groupes.

Les huit états appartenant au niveau fondamental forment la base d'une représentation $D_{\frac{7}{2}}$ du groupe des rotations. Celle-ci se décompose selon les représentations Γ_6 , Γ_7 et Γ_8 du groupe cubique, dont les deux premières sont à deux dimensions et la dernière quadridimensionnelle⁶⁾.

Cela signifie, selon le théorème de Wigner, que le niveau fondamental huit fois dégénéré se décompose sous l'action du champ cubique en deux niveaux doubles et un quadruple.

Si maintenant nous désirons connaître la position relative de ces niveaux, il nous faut procéder à un calcul de perturbation qui nécessite un examen plus détaillé du potentiel cristallin et de ses éléments de matrice.

Des considérations relevant également de la théorie des groupes nous montrent que le potentiel électrique cubique doit se développer en une série de polynômes homogènes en xyz , dont chacun est la base d'une représentation identique Γ_1 du groupe de transformations laissant un cube invariant.

Il résulte de plus de cette théorie que les termes de degré supérieur à 6 du développement ne peuvent pas avoir d'action sur des électrons f .

Nous écrirons donc le potentiel $V(\vec{x})$ en nous limitant aux termes de degré inférieur ou égal à 6 qui seront exprimés au moyen des fonctions de Laplace $Y_l^m(\Theta, \varphi)$.

$$\begin{aligned} V(\vec{x}) &= a r^4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^+ + Y_4^-) \right] + b r^6 \left[Y_6^0 - \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_6^+ + Y_6^-) \right] \\ &= a V_4(\vec{x}) + b V_6(\vec{x}). \end{aligned}$$

Dans cette expression, les trois axes quaternaires de la symétrie cubique ont été choisis comme axes de coordonnées.

Les constantes a et b dépendent de la façon dont le champ est créé, c'est-à-dire de la disposition des ions voisins et de leur distance.

Au premier ordre en V , le calcul de perturbation revient à résoudre l'équation séculaire

$$\left| \langle M' | V | M \rangle - \delta_{M'M} \Delta E \right| = 0$$

où $\langle M' | V | M \rangle$ est l'élément de matrice du potentiel cristallin entre les états $|\frac{7}{2}M'\rangle$ et $|\frac{7}{2}M\rangle$.

Les états $|\frac{7}{2}M\rangle$ étant développés en états $|LS \frac{7}{2}M\rangle$, l'élément de matrice $\langle M' | V | M \rangle$ s'exprimera en fonction d'éléments de matrice $\langle L'S' \frac{7}{2}M' | V | LS \frac{7}{2}M \rangle$.

Ceux-ci répondent à deux règles de sélection :

$$1^\circ \Delta S = S' - S = 0$$

$$2^\circ L' + L \geq 4 \quad \text{pour } V_4(\vec{x}) \quad \text{et} \quad L' + L \geq 6 \quad \text{pour } V_6(\vec{x}).$$

Il en résulte que nous aurons des éléments de matrice de V_4 du type $\langle {}^6D | V_4 | {}^6D \rangle$, $\langle {}^6P | V_4 | {}^6F \rangle$ et $\langle {}^4D | V_4 | {}^4D \rangle$, qui seront multipliés par des facteurs du quatrième degré quant aux éléments de matrice de A . Ces termes nous donneront une approximation du cinquième ordre.

Les autres éléments de matrice de V_4 , ainsi que ceux de V_6 , n'interviennent qu'au sixième ou septième ordre.

On peut se demander quel est l'ordre de grandeur des termes que fait apparaître la deuxième approximation en V .

Comme il résulte de la théorie des groupes qu'un champ cubique ne peut lever la dégénérescence d'un niveau S ou P , le terme de degré le plus bas qui apparaît au deuxième ordre en V est de la forme

$$\sum \frac{{}^6P | V | S \rangle \langle S | V | {}^6D \rangle}{E - E_{8S}}$$

multiplié par un facteur du troisième degré en A . Nous avons donc encore affaire à des termes de la cinquième approximation.

Cependant, comme les éléments de matrice de V sont au plus de l'ordre de 100 cm^{-1} , alors que ceux de A dépassent 3000 cm^{-1} , cette deuxième partie en $V^2 A^3$ est de faible importance devant la première, qui est en VA^4 .

Ecrivons les éléments de matrice $\langle M' | V | M \rangle$ qui apparaissent dans l'équation séculaire, en nous limitant aux termes de cinquième ordre*).

$$\begin{aligned} \langle M' | V | M \rangle = & \left| \frac{\langle {}^6D_{\frac{7}{2}} | A | {}^6P_{\frac{7}{2}} \rangle \langle {}^6P_{\frac{7}{2}} | A | {}^8S_{\frac{7}{2}} \rangle}{(E_{6D} - E_{8S})(E_{6P} - E_{8S})} \right|^2 \left\langle 2 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M' | V_4 | 2 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M \right\rangle \\ & + \sum_{\alpha=1}^6 \sum_{\beta=1}^6 \frac{\langle {}^4D_{\frac{7}{2}} | A | {}^6P_{\frac{7}{2}} \rangle \langle {}^6P_{\frac{7}{2}} | A | {}^8S_{\frac{7}{2}} \rangle}{(E_{4D} - E_{8S})(E_{6P} - E_{8S})^2} \frac{\langle {}^6P_{\frac{7}{2}} | A | {}^4D_{\frac{7}{2}} \rangle}{(E_{4D} - E_{8S})} \\ & \times \left\langle \beta 2 \frac{3}{2} \frac{7}{2} M' | V_4 | \alpha 2 \frac{3}{2} \frac{7}{2} M \right\rangle \\ & + 2 \left[\frac{\langle {}^6F_{\frac{7}{2}} | A | {}^6D_{\frac{7}{2}} \rangle \langle {}^6D_{\frac{7}{2}} | A | {}^6P_{\frac{7}{2}} \rangle \langle {}^6P_{\frac{7}{2}} | A | {}^8S_{\frac{7}{2}} \rangle}{(E_{6F} - E_{8S})(E_{6D} - E_{8S})(E_{6P} - E_{8S})^2} \right. \\ & \left. + \sum_{\alpha=1}^6 \frac{\langle {}^6F_{\frac{7}{2}} | A | {}^4D_{\frac{7}{2}} \rangle \langle {}^4D_{\frac{7}{2}} | A | {}^6P_{\frac{7}{2}} \rangle \langle {}^6P_{\frac{7}{2}} | A | {}^8S_{\frac{7}{2}} \rangle}{(E_{6F} - E_{8S})(E_{4D} - E_{8S})(E_{6P} - E_{8S})^2} \right] \\ & \times \left\langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M' | V_4 | 3 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M \right\rangle. \end{aligned}$$

Trop d'éléments spectroscopiques nous manquent pour qu'il soit possible de calculer les différents termes qui apparaissent dans cette expression. Heureusement, la théorie des groupes nous permet de calculer tous les éléments $\langle M' | V | M \rangle$ à un facteur près. Il sera ainsi possible de connaître la position relative des niveaux.

L'action du potentiel $V_4(\vec{x})$ auquel sont soumis les électrons peut s'exprimer par un opérateur V_4 opérant sur les vecteurs $|\frac{7}{2}M\rangle$.

$$V_4 = V_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (V_4^+ + V_4^{-4}).$$

Les opérateurs V_4^0 , V_4^+ et V_4^{-4} se transforment lors d'une rotation des axes comme les fonctions de Laplace Y_4^0 , Y_4^+ et Y_4^{-4} .

Les éléments de matrice $\langle M' | V_4^k | M \rangle$ sont proportionnels aux coefficients de Clebsch-Gordan $c_{mm'}^J$

$$c_{mm'}^J = \sum_{\nu} (-1)^{\nu} \frac{V(J+M)! (J-M)! (j+m)! (j-m)! (j'+m')! (j'-m')!}{\nu! (\lambda-\nu)! (j-m-\nu)! (j+m-\lambda+\nu)! (j'+m'-\nu)! (j'-m'-\lambda+\nu)!}$$

$$\text{ou on pose } J = j = \frac{7}{2} \quad m = M' \quad j' = 4 \quad m' = k \quad \lambda = 4.$$

*) Note ajoutée à la correction: Une étude détaillée de la configuration f^7 , que nous publierons prochainement, montre qu'en ne faisant intervenir que les états de cette configuration, seules les approximations d'ordre pair sont différentes de zéro. Il en résulte que l'expression qui suit est nulle et que le champ cristallin n'apparaît qu'à la sixième approximation, les termes prépondérants étant en $V_4 A^5$.

Le coefficient $c_{mm'}^J$ n'est différent de zéro que si $m - m' = M$, c'est-à-dire si $M - M' = k$.

Les opérateurs apparaissant dans Γ_4 ne présentant d'autres valeurs de k que 0 ou ± 4 , les éléments de matrice de $\langle M' | V | M \rangle$ répondent à la règle de sélection $\Delta M = 0, \pm 4$.

Les éléments de matrice sont alors les suivants :

$$\begin{aligned} \left\langle \pm \frac{7}{2} \middle| V \middle| \pm \frac{7}{2} \right\rangle &= 7 A & \left\langle \pm \frac{5}{2} \middle| V \middle| \pm \frac{5}{2} \right\rangle &= -13 A \\ \left\langle \pm \frac{3}{2} \middle| V \middle| \pm \frac{3}{2} \right\rangle &= -3 A & \left\langle \pm \frac{1}{2} \middle| V \middle| \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= 9 A \\ \left\langle \pm \frac{7}{2} \middle| V \middle| \mp \frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{35} A & \left\langle \pm \frac{5}{2} \middle| V \middle| \mp \frac{3}{2} \right\rangle &= 5 \sqrt{3} A \end{aligned}$$

où A est une constante à déterminer par l'expérience.

L'équation séculaire présente, conformément à notre remarque préliminaire, deux solutions doubles ($14 A$, $-18 A$) et une quadruple ($2 A$).

On peut se demander à laquelle des représentations Γ_6 et Γ_7 appartiennent respectivement les deux niveaux doubles. Pour le savoir, il est nécessaire de calculer les états du système perturbé.

Le plus simple pour les obtenir est de chercher quelles sont les combinaisons linéaires des états $|M\rangle$ qui se transforment les unes dans les autres sous l'action des opérations qui engendrent le groupe cubique.

Les états ainsi obtenus sont les suivants :

$$\begin{aligned} |6,1\rangle &= \sqrt{\frac{5}{12}} \left| \frac{7}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{7}{12}} \left| \frac{1}{2} \right\rangle \\ |6,2\rangle &= \sqrt{\frac{5}{12}} \left| -\frac{7}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{7}{12}} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |7,1\rangle &= \sqrt{\frac{3}{2}} \left| \frac{5}{2} \right\rangle - \frac{1}{2} \left| \frac{3}{2} \right\rangle \\ |7,2\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left| -\frac{5}{2} \right\rangle - \frac{1}{2} \left| \frac{3}{2} \right\rangle \\ |8,1\rangle &= \sqrt{\frac{7}{12}} \left| \frac{7}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{12}} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |8,2\rangle &= \sqrt{\frac{7}{12}} \left| -\frac{7}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{12}} \left| \frac{1}{2} \right\rangle \\ |8,3\rangle &= \frac{1}{2} \left| \frac{5}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \\ |8,4\rangle &= \frac{1}{2} \left| -\frac{5}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \left| \frac{3}{2} \right\rangle. \end{aligned}$$

Si on calcule l'énergie du niveau Γ_6 on trouve:

$$\Delta E(\Gamma_6) = \frac{5}{12} \left\langle \frac{7}{2} \middle| V \middle| \frac{7}{2} \right\rangle + \frac{7}{12} \left\langle -\frac{1}{2} \middle| V \middle| -\frac{1}{2} \right\rangle + 2 \frac{\sqrt{35}}{12} \left\langle \frac{7}{2} \middle| V \middle| -\frac{1}{2} \right\rangle = 14 A.$$

Les états utilisés pour ce calcul ne sont qu'une première approximation, la solution exacte contenant en faible proportion des états pour lesquels J est différent de $7/2$ et qui sont introduits par l'effet du champ cristallin. Il est du reste bien naturel que J ne soit plus tout à fait un bon nombre quantique, puisque le système n'a plus la symétrie sphérique.

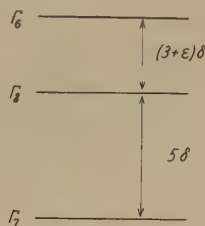


Fig. 1.

La répartition des niveaux est représentée sur la fig. 1, où on a posé $4A = \delta$ et introduit le facteur $\varepsilon \ll 1$ qui rend compte de la modification des écarts relatifs due aux termes de deuxième ordre du champ cristallin.

III. Les niveaux dans le champ magnétique.

L'application du champ magnétique H fait apparaître dans l'hamiltonien un terme de plus, de la forme

$$\mathfrak{H}_m = g\beta\mu_0 \vec{H} \cdot \vec{J}.$$

Posons $H_+ = H_x + iH_y$, $H_- = H_x - iH_y$, et définissons J_+ et J_- de la même manière.

$$\mathfrak{H}_m = g\beta\mu_0 \left[\frac{1}{2} (H_+ J_- + H_- J_+) + H_z J_z \right].$$

La position des niveaux d'énergie s'obtiendra par un calcul de perturbation. L'effet du champ magnétique étant du même ordre de grandeur que celui du champ électrique cristallin, le calcul de la première approximation doit se faire en considérant le système comme quasi-dégénéré.

Seule la perturbation de premier ordre est à considérer, la contribution des termes de deuxième ordre étant 30000 fois plus faible.

$(8+\varepsilon+\frac{7}{6}nu-x)$	$\frac{\sqrt{35}}{3}nu$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{35}{3}}pu$	0	$\frac{7}{6}qu$	$-\frac{\sqrt{35}}{6}qu$	0	0
$\frac{\sqrt{35}}{3}nu$	$(5+\frac{11}{6}nu-x)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}pu$	$\frac{3}{2}pu$	$-\frac{\sqrt{35}}{6}qu$	$\frac{5}{6}qu$	0	0
$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{35}{3}}qu$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}qu$	$(5-\frac{1}{2}nu-x)$	$\sqrt{3}nu$	0	0	$\frac{3}{2}pu$	$\frac{\sqrt{3}}{2}pu$
0	$\frac{3}{2}qu$	$\sqrt{3}nu$	$(\frac{3}{2}nu-x)$	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}pu$	$-\frac{3}{2}pu$
$\frac{7}{6}pu$	$\frac{\sqrt{35}}{6}pu$	0	0	$(8+\varepsilon-\frac{7}{6}nu-x)$	$-\frac{\sqrt{35}}{3}nu$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{35}{3}}qu$	0
$-\frac{\sqrt{35}}{6}pu$	$\frac{5}{6}pu$	0	0	$-\frac{\sqrt{35}}{3}nu$	$(5-\frac{11}{6}nu-x)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}qu$	$\frac{3}{2}qu$
0	0	$\frac{3}{2}qu$	$\frac{\sqrt{3}}{2}qu$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{35}{3}}pu$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}pu$	$(5+\frac{1}{2}nu-x)$	$-\sqrt{3}nu$
0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}qu$	$-\frac{3}{2}qu$	0	$\frac{3}{2}pu$	$-\sqrt{3}nu$	$(-\frac{3}{2}nu-x)$

0

Notons l, m, n , les cosinus directeurs du champ magnétique \vec{H} par rapport aux axes xyz .

Si nous posons: $p = l + im$, $q = l - im$, nous pourrions écrire: $H_+ = pH$, $H_- = qH$, $H_z = nH$.

Introduisons de plus les notations suivantes:

$$u = \frac{g\beta\mu_0 H}{\delta} \quad x = \frac{\Delta E}{\delta}.$$

L'équation séculaire, calculée à partir des états de première approximation du chapitre précédent, est alors de la forme (page 384).

Le développement d'un tel déterminant est excessivement long. On peut heureusement l'éviter au moyen de la méthode suivante:

Les coefficients de l'équation séculaire sont des polynômes en l, m et n qui doivent être invariants aux opérations du groupe cubique, c'est-à-dire aux permutations des axes et à leur changement de sens. L'invariance au changement de sens implique que les cosinus directeurs apparaissent au carré. Les seuls invariants de permutation linéairement indépendants qui peuvent se présenter dans les coefficients sont alors

$$l^2 + m^2 + n^2 = 1 \quad l^2 m^2 + m^2 n^2 + n^2 l^2 = \varphi \quad l^2 m^2 n^2 = \psi.$$

Comme chaque coefficient est combinaison linéaire de ces invariants, il suffit de le déterminer pour trois directions particulières de \vec{H} , et il sera alors connu pour n'importe quelle autre.

Les trois directions les plus commodessont celles de plus haute symétrie, à savoir les axes quaternaires, ternaires et binaires.

$$\begin{array}{lll} 1^\circ \vec{H} \parallel A_4 & l = m = 0 \quad n = 1 & \varphi = \psi = 0 \\ 2^\circ \vec{H} \parallel A_3 & l = m = n = \frac{1}{\sqrt{3}} & \varphi = \frac{1}{3} \quad \psi = \frac{1}{27} \\ 3^\circ \vec{H} \parallel A_2 & l = m = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad n = 0 & \varphi = \frac{1}{4} \quad \psi = 0. \end{array}$$

Dans le premier cas, qui a déjà été traité en détail par KITTEL et LUTTINGER⁷⁾, l'équation séculaire se décompose d'elle-même en quatre parties, qui sont:

$$\left| \begin{array}{cc} \left(8 + \varepsilon + \frac{7}{6}u - x\right) & \frac{\sqrt{35}}{3}u \\ \frac{\sqrt{35}}{3}u & \left(5 + \frac{11}{6}u - x\right) \end{array} \right| = 0$$

$$\left| \begin{array}{cc} \left(5 - \frac{1}{2}u - x\right) & \sqrt{3}u \\ \sqrt{3}u & \left(\frac{3}{2}u - x\right) \end{array} \right| = 0$$

et deux équations qui se déduisent de celles-ci en remplaçant u par $-u$.

Dans ce cas, la résolution est particulièrement simple. Les niveaux, que nous dénombrerons par le nombre M , qui est le bon nombre quantique à la limite, pour un champ magnétique élevé, s'expriment de la manière suivante en fonction de u .

$$\begin{aligned} M = \pm \frac{7}{2} \quad x = \frac{\mp 3u + 13 + \varepsilon}{2} \pm \sqrt{4u^2 \mp (3 + \varepsilon) \frac{u}{3} + \frac{(3 + \varepsilon)^2}{4}} \\ M = \pm \frac{5}{2} \quad x = \frac{\pm u + 5}{2} \pm \sqrt{4u^2 \mp 5u + \frac{25}{4}} \\ M = \pm \frac{3}{2} \quad x = \frac{\mp u + 5}{2} \pm \sqrt{4u^2 \pm 5u + \frac{25}{4}} \\ M = \pm \frac{1}{2} \quad x = \frac{\mp 3u + 13 + \varepsilon}{2} \pm \sqrt{4u^2 \pm (3 - \varepsilon) \frac{u}{3} + \frac{(3 + \varepsilon)^2}{4}}. \end{aligned}$$

Le deuxième cas ne se résout pas si simplement. Pour que l'équation séculaire se décompose en facteurs, il faut la construire avec d'autres états de base. Un tel changement d'axe est légitime, les espaces de représentation appartenant à Γ_6 , Γ_7 et Γ_8 étant définis à une transformation unitaire près.

$$|6, \alpha\rangle = a |6, 1\rangle + b |6, 2\rangle$$

$$|6, \beta\rangle = \bar{b} |6, 1\rangle - \bar{a} |6, 2\rangle$$

$$|7, \alpha\rangle = b |7, 1\rangle + a |7, 2\rangle$$

$$|7, \beta\rangle = \bar{a} |7, 1\rangle - \bar{b} |7, 2\rangle$$

$$|8, \alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\bar{b} |8, 1\rangle - \bar{a} |8, 2\rangle + i\bar{a} |8, 3\rangle - i\bar{b} |8, 4\rangle]$$

$$|8, \beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [a |8, 1\rangle + b |8, 2\rangle + ib |8, 3\rangle + ia |8, 4\rangle]$$

$$|8, \gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\bar{b} |8, 1\rangle - \bar{a} |8, 2\rangle - i\bar{a} |8, 3\rangle + i\bar{b} |8, 4\rangle]$$

$$|8, \delta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [a |8, 1\rangle + b |8, 2\rangle - ib |8, 3\rangle - ia |8, 4\rangle]$$

où
$$a = \sqrt{\frac{\sqrt{3}+1}{2\sqrt{3}}} e^{i\frac{\pi}{8}} \quad b = \sqrt{\frac{\sqrt{3}-1}{2\sqrt{3}}} e^{-i\frac{\pi}{8}}.$$

L'équation séculaire construite sur ces états se décompose en trois facteurs qui sont les déterminants :

$$\begin{vmatrix} \left(8 + \varepsilon + \frac{7}{6}u - x\right) & \frac{\sqrt{35}}{3}u & 0 \\ \frac{\sqrt{35}}{3}u & \left(5 - \frac{7}{6}u - x\right) & i\sqrt{3}u \\ 0 & -i\sqrt{3}u & \left(-\frac{3}{2}u - x\right) \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \left(5 - \frac{7}{6}u - x\right) & \frac{2\sqrt{2}}{3}u \\ \frac{2\sqrt{2}}{3}u & \left(5 + \frac{7}{6}u - x\right) \end{vmatrix} = 0$$

et un troisième qui se déduit du premier en remplaçant u par $-u$.

Le problème se présente de la même manière dans le troisième cas. Grâce à un changement de base adéquat, l'équation séculaire se décompose en deux facteurs :

$$\begin{vmatrix} \left(8 + \varepsilon + \frac{7}{6}u - x\right) & -\frac{\sqrt{35}}{6}u & \frac{1}{2}\sqrt{\frac{35}{3}}u & 0 \\ -\frac{\sqrt{35}}{6}u & \left(5 + \frac{5}{6}u - x\right) & -\frac{1}{\sqrt{3}}u & \frac{3}{2}u \\ \frac{1}{2}\sqrt{\frac{35}{3}}u & -\frac{1}{\sqrt{3}}u & \left(5 - \frac{3}{2}u - x\right) & -\frac{\sqrt{3}}{2}u \\ 0 & \frac{3}{2}u & -\frac{\sqrt{3}}{2}u & \left(\frac{3}{2}u - x\right) \end{vmatrix} = 0$$

et le même déterminant où on remplace u par $-u$.

Les équations séculaires des trois cas précédents sont aisées à développer. On obtient ainsi trois valeurs particulières pour chacun des coefficients de l'équation générale, qui sont de la forme $a + b\varphi + c\psi$. Les nombres a , b et c s'obtiennent immédiatement par identification. On trouve alors pour l'équation séculaire la forme suivante :

$$\begin{aligned} & x^8 - (36 + 2\varepsilon)x^7 + [-21u^2 + (534 + 56\varepsilon + \varepsilon^2)]x^6 \\ & - \left[-\left(567 + \frac{63}{2}\varepsilon\right)u^2 + (4180 + 620\varepsilon + 20\varepsilon^2) \right]x^5 \\ & + \left[\frac{987}{8}u^4 - \left(\frac{12191}{2} + \frac{1946}{3}\varepsilon + \frac{427}{36}\varepsilon^2\right)u^2 \right. \\ & \left. + (18225 + 3400\varepsilon + 150\varepsilon^2) \right]x^4 \\ & - \left[\left\{ \left(\frac{9939}{4} + \frac{1211}{8}\varepsilon\right) - (1320 + 140\varepsilon)\varphi \right\} u^4 \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \left(33190 + \frac{15230}{3} \varepsilon + \frac{1540}{9} \varepsilon^2 \right) u^2 + (42000 + 9250 \varepsilon + 500 \varepsilon^2) \Big] x^3 \\
& + \left[- \frac{3229}{16} u^6 + \left\{ \left(-\frac{143117}{8} + \frac{12331}{6} \varepsilon + \frac{6139}{144} \varepsilon^2 \right) \right. \right. \\
& - \left. \left(17100 + 2500 \varepsilon + \frac{175}{3} \varepsilon^2 \right) \varphi \right\} u^4 - \left(\frac{192425}{2} + \frac{56300}{3} \varepsilon + \frac{7900}{9} \varepsilon^2 \right) u^2 \\
& + (40000 + 10000 \varepsilon + 625 \varepsilon^2) \Big] x^2 \\
& - \left[- \left\{ \left(\frac{40485}{16} + \frac{6525}{32} \varepsilon \right) - (3570 + 665 \varepsilon) \varphi + 3150 \varepsilon \varphi \right\} u^6 \right. \\
& + \left\{ \left(\frac{214065}{4} + \frac{34535}{4} \varepsilon + \frac{3805}{12} \varepsilon^2 \right) - (67200 + 12800 \varepsilon + 550 \varepsilon^2) \varphi \right\} u^4 \\
& - \left. \left(142500 + \frac{65625}{2} \varepsilon + 1875 \varepsilon^2 \right) u^2 \right] x \\
& + \left[\frac{11025}{256} u^8 - \left\{ \left(\frac{257625}{32} + \frac{10425}{8} \varepsilon + \frac{3025}{64} \varepsilon^2 \right) - (20475 + 4725 \varepsilon + 175 \varepsilon^2) \varphi \right. \right. \\
& + \left. \left(33075 + 14175 \varepsilon + \frac{1575}{4} \varepsilon^2 \right) \varphi \right\} u^6 + \left\{ \left(\frac{864225}{16} + \frac{21675}{2} \varepsilon + \frac{4325}{8} \varepsilon^2 \right) \right. \\
& - \left. \left. (72000 + 18000 \varepsilon + 1125 \varepsilon^2) \varphi \right\} u^4 - \left. \left(90000 + 22500 \varepsilon + \frac{5625}{4} \varepsilon^2 \right) u^2 \right] = 0.
\end{aligned}$$

A partir d'ici, nous allons, par raison de commodité, changer de système de quantification. Nous noterons $|M\rangle$ un état propre de la composante J_z de \vec{J} le long de l'axe Oz' parallèle à \vec{H} . Ces états $|M\rangle$ sont ceux du système lorsque H est grand.

L'équation du huitième degré qui nous donne les niveaux en fonction de u , donc de H , peut être résolue pour des champs élevés ($u \gg 1$), ce qui est le cas expérimental, par un développement en série de $1/u$. ε et $1/u$ étant tous deux petits devant 1, nous négligeons les termes à partir de $1/u^3$, ε/u^2 et $\varepsilon^2 u$. Les huit solutions, que nous numérotions au moyen du nombre quantique de champ élevé M , sont alors de la forme suivante:

$$\begin{aligned}
M = \pm \frac{1}{2} & \quad x = \pm \frac{u}{2} + a_1 \pm \frac{b_1}{u} + \frac{c_1}{u^2} \\
M = \pm \frac{3}{2} & \quad x = \pm \frac{3u}{2} + a_2 \pm \frac{b_2}{u} + \frac{c_2}{u^2} \\
M = \pm \frac{5}{2} & \quad x = \pm \frac{7u}{2} + a_3 \pm \frac{b_3}{u} + \frac{c_3}{u^2} \\
M = \pm \frac{7}{2} & \quad x = \pm \frac{7u}{2} + a_4 \pm \frac{b_4}{u} + \frac{c_4}{u^2}
\end{aligned}$$

où

$$\begin{aligned}
a_1 &= \frac{27}{4} - \frac{45}{4} \varphi + \varepsilon \left(\frac{7}{12} - \frac{35}{16} \varphi + \frac{175}{16} \varphi \right) \\
a_2 &= \frac{15}{4} + \frac{15}{4} \varphi + \varepsilon \left(\frac{35}{16} \varphi - \frac{315}{16} \varphi \right)
\end{aligned}$$

$$a_3 = \frac{5}{4} + \frac{65}{4} \varphi + \varepsilon \left(\frac{35}{48} \varphi + \frac{175}{16} \psi \right)$$

$$a_4 = \frac{25}{4} - \frac{35}{4} \varphi + \varepsilon \left(\frac{5}{12} - \frac{35}{48} \varphi - \frac{35}{16} \psi \right)$$

$$b_1 = \frac{35}{64} - \frac{1155}{32} \varphi + \frac{10875}{64} \varphi^2 - \frac{3675}{16} \psi \\ + \varepsilon \left(\frac{35}{96} - \frac{6965}{384} \varphi + \frac{27125}{384} \varphi^2 + \frac{29225}{384} \psi - \frac{146125}{384} \varphi \psi \right)$$

$$b_2 = \frac{75}{64} + \frac{405}{32} \varphi - \frac{6045}{64} \varphi^2 + \frac{2205}{16} \psi \\ + \varepsilon \left(\frac{1855}{128} \varphi - \frac{8435}{128} \varphi^2 - \frac{12915}{128} \psi + \frac{64575}{128} \varphi \psi \right)$$

$$b_3 = \frac{75}{64} - \frac{2465}{96} \varphi + \frac{18265}{192} \varphi^2 - \frac{735}{16} \psi \\ + \varepsilon \left(-\frac{7945}{1152} \varphi + \frac{36085}{1152} \varphi^2 + \frac{9415}{384} \psi - \frac{47075}{384} \varphi \psi \right)$$

$$b_4 = \frac{35}{64} + \frac{4375}{96} \varphi - \frac{23135}{192} \varphi^2 + \frac{105}{16} \psi \\ + \varepsilon \left(\frac{35}{96} + \frac{8225}{1152} \varphi - \frac{21665}{1152} \varphi^2 + \frac{5705}{384} \psi - \frac{28525}{384} \varphi \psi \right)$$

$$c_1 = -\frac{35}{512} - \frac{45675}{512} \varphi + \frac{472975}{512} \varphi^2 \\ - \frac{1170625}{512} \varphi^3 - \frac{72275}{128} \psi + \frac{361375}{128} \varphi \psi$$

$$c_2 = -\frac{375}{512} + \frac{23265}{512} \varphi - \frac{381645}{512} \varphi^2 \\ + \frac{1210275}{512} \varphi^3 + \frac{99225}{128} \psi - \frac{496125}{128} \varphi \psi$$

$$c_3 = +\frac{375}{512} + \frac{1260055}{4608} \varphi - \frac{2774425}{1536} \varphi^2 \\ + \frac{12813125}{4608} \varphi^3 - \frac{20825}{128} \psi + \frac{104125}{128} \varphi \psi$$

$$c_4 = +\frac{35}{512} - \frac{1058365}{4608} \varphi + \frac{2500435}{1536} \varphi^2 \\ - \frac{13169975}{4608} \varphi^3 - \frac{6125}{128} \psi + \frac{30625}{128} \varphi \psi$$

Dans les expériences de résonance paramagnétique, l'échantillon est soumis à un champ magnétique \vec{H}_ν de fréquence ν perpendiculaire au champ statique \vec{H} , et aux dépens duquel de l'énergie est absorbée par des transitions dipolaires magnétiques entre les différents niveaux du système.

Comme nous avons choisi un système de quantification où les états de première approximation pour un champ élevé sont les $|M\rangle$, états propres de J_z , et que le champ magnétique de haute fréquence est perpendiculaire à l'axe Oz' , l'intensité des raies est proportionnelle en première approximation au facteur

$$|\langle M | J_x | M' \rangle|^2.$$

L'élément de matrice $\langle M | J_x | M' \rangle$ n'est différent de zéro que si $M - M' = \pm 1$. Donc seules les transitions entre niveaux pour lesquelles M diffère d'une unité auront une intensité importante. Ces intensités sont dans les rapports suivants:

$$\begin{array}{ll} \left(\pm \frac{7}{2} \longleftrightarrow \pm \frac{5}{2} \right) & 7 \qquad \left(\pm \frac{3}{2} \longleftrightarrow \pm \frac{1}{2} \right) \quad 15 \\ \left(\pm \frac{5}{2} \longleftrightarrow \pm \frac{3}{2} \right) & 12 \qquad \left(-\frac{1}{2} \longrightarrow +\frac{1}{2} \right) \quad 16 \end{array}$$

Ecrivons enfin les écarts d'énergie entre les niveaux consécutifs, ce qui nous déterminera pour chacune des sept transitions la valeur du champ de résonance $H_k = u_k \delta / g \beta \mu_0$.

Posons $X = h\nu/\delta$

$$\begin{array}{ll} \left(\frac{5}{2} \longrightarrow \frac{7}{2} \right) & X = u_1 + A_1 + \frac{B_1}{u_1} + \frac{C_1}{u_1^2} \\ \left(\frac{3}{2} \longrightarrow \frac{5}{2} \right) & X = u_2 + A_2 + \frac{B_2}{u_2} + \frac{C_2}{u_2^2} \\ \left(\frac{1}{2} \longrightarrow \frac{3}{2} \right) & X = u_3 + A_3 + \frac{B_3}{u_3} + \frac{C_3}{u_3^2} \\ \left(-\frac{1}{2} \longrightarrow \frac{1}{2} \right) & X = u_4 + \frac{B_4}{u_4} \\ \left(-\frac{3}{2} \longrightarrow \frac{1}{2} \right) & X = u_5 + A_3 + \frac{B_3}{u_5} - \frac{C_3}{u_5^2} \\ \left(-\frac{5}{2} \longrightarrow \frac{3}{2} \right) & X = u_6 + A_2 + \frac{B_2}{u_6} - \frac{C_2}{u_6^2} \\ \left(-\frac{7}{2} \longrightarrow \frac{5}{2} \right) & X = u_7 + A_1 + \frac{B_1}{u_7} - \frac{C_1}{u_7^2} \end{array}$$

$$\text{où} \quad A_1 = 5(1 - 5\varphi) + \frac{5}{24} \varepsilon (2 - 7\varphi - 63\psi)$$

$$A_2 = -\frac{5}{2} (1 - 5\varphi) - \frac{35}{24} \varepsilon (\varphi - 21\psi)$$

$$A_3 = -3(1 - 5\varphi) - \frac{7}{24} \varepsilon (2 - 15\varphi + 105\psi)$$

$$\begin{aligned} B_1 = \frac{5}{8} (-1 + 114\varphi - 345\varphi^2 + 84\psi) \\ + \frac{35}{192} \varepsilon (2 + 77\varphi - 275\varphi^2 - 53\psi + 265\varphi\psi) \end{aligned}$$

$$B_2 = \frac{5}{12} (-92 \varphi + 455 \varphi^2 - 441 \psi) \\ + \frac{35}{36} \varepsilon (-22 \varphi + 100 \varphi^2 + 129 \psi - 645 \varphi \psi)$$

$$B_3 = \frac{5}{8} (1 + 78 \varphi - 423 \varphi^2 + 588 \psi) \\ + \frac{35}{384} \varepsilon (-4 + 358 \varphi - 1498 \varphi^2 - 1942 \psi + 9710 \varphi \psi)$$

$$B_4 = \frac{5}{32} (7 - 462 \varphi + 2175 \varphi^2 - 2940 \psi) \\ + \frac{35}{192} \varepsilon (4 - 199 \varphi + 775 \varphi^2 + 835 \psi - 4175 \varphi \psi)$$

$$C_1 = \frac{5}{1152} (-153 - 115921 \varphi \\ + 791229 \varphi^2 - 1299155 \varphi^3 + 26460 \psi - 132300 \varphi \psi)$$

$$C_2 = \frac{5}{2304} (675 + 105067 \varphi \\ - 488847 \varphi^2 + 192065 \varphi^3 - 432180 \psi + 2160900 \varphi \psi)$$

$$C_3 = \frac{5}{128} (-17 + 3447 \varphi \\ - 42731 \varphi^2 + 119045 \varphi^3 + 34300 \psi - 171500 \varphi \psi)$$

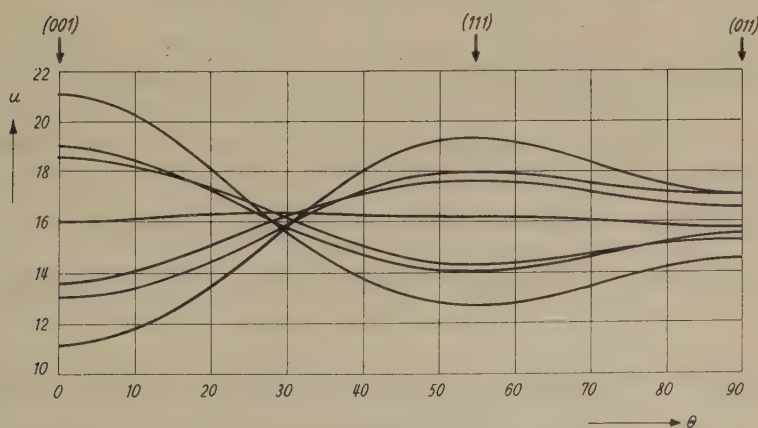


Fig. 2.

Dans chaque cas numérique particulier, l'inversion de la relation $X(u_k)$ en $u_k(X)$ se fait aisément par itération, la convergence étant très rapide.

Dans les applications à l'expérience, où X est au moins de l'ordre de 10, l'erreur relative faite en négligeant les termes en $1/u^3$ dans les développements est au plus égale à 10^{-4} .

La figure 2 représente la valeur du champ H pour les sept raies en fonction de l'angle que fait l'axe Oz' avec la direction (001) lorsqu'il tourne dans le plan normal à la direction (011). Les valeurs choisies des paramètres sont $X = 16$, $\varepsilon = 0$.

IV. La structure hyperfine.

L'ion considéré étant soumis à un champ cristallin de symétrie cubique, l'hamiltonien d'interaction entre les moments électronique \vec{J} et nucléaire \vec{I} est isotrope.

$$\mathfrak{H}_N = \frac{K'}{\hbar^2} (\vec{J} \cdot \vec{I}) = \frac{K'}{\hbar^2} \left[J_z I_z + \frac{1}{2} (J_+ I_- + J_- I_+) \right]$$

L'énergie d'un niveau caractérisé par les nombres quantiques magnétiques électronique M et nucléaire m vaut alors, si on développe le calcul de perturbation jusqu'au troisième ordre,

$$\begin{aligned} E_{Mm}(H) &= E_M(H) + K' Mm \\ &+ \frac{K'^2}{4} \left[\frac{F(M) f(-m)}{E_M(H) - E_{M-1}(H)} - \frac{F(-M) f(m)}{E_{M+1}(H) - E_M(H)} \right] \\ &+ \frac{K'^3}{4} \left[\frac{F(M) f(-m)}{\{E_M(H) - E_{M-1}(H)\}^2} (M-m-1) - \frac{F(-M) f(m)}{\{E_{M+1}(H) - E_M(H)\}^2} (M-m+1) \right] \end{aligned}$$

où E_M est l'énergie du niveau de nombre quantique M en l'absence d'interaction nucléaire, et où on note :

$$F(M) = (J+M)(J-M+1) \quad \text{et} \quad f(m) = (I+m)(I-m+1).$$

Considérons la transition permise par les règles de sélection $M-1 \rightarrow M$, $m \rightarrow m$ et notons

$$\Delta E_{Mm}(H) = E_{M-1,m}(H) - E_{Mm}(H) \quad \Delta E_M(H) = E_{M-1}(H) - E_M(H).$$

Lorsqu'on applique le champ magnétique oscillant de fréquence ν , la résonance a lieu pour un champ statique H_{Mm} déterminé par $h\nu = \Delta E_{Mm}(H_{Mm})$.

Définissons de plus les champs H_M et H_0 par les relations $h\nu = \Delta E_M(H_M)$ et $h\nu = g\beta\mu_0 H_0$. Posons enfin $K = K'/g\beta$.

On obtient alors pour valeur du champ H_{Mm} :

$$\begin{aligned}
 H_{Mm} = H_M - Km - \frac{K^2}{4H_0} & \left[F(M) f(-m) + F(-M+1) f(m) \right. \\
 & - F(-M) f(m) \frac{\Delta E_M(H_M)}{\Delta E_{M+1}(H_M)} - F(M-1) f(-m) \frac{\Delta E_M(H_M)}{\Delta E_{M-1}(H_M)} \left. \right] \\
 - \frac{K^3}{4H_0^2} & \left[F(M) f(-m) (M-m-1) + F(-M+1) f(m) (M-m) \right. \\
 & - F(-M) f(m) \left\{ \frac{\Delta E_M(H_M)}{\Delta E_{M+1}(H_M)} \right\}^2 (M-m+1) \\
 & \left. - F(M-1) f(-m) \left\{ \frac{\Delta E_M(H_M)}{\Delta E_{M-1}(H_M)} \right\}^2 (M-m-2) \right].
 \end{aligned}$$

Lorsque l'écart $(H_M - H_{M-1})$ entre les raies de structure fine est petit par rapport au champ H_0 , on a $\Delta E_M / \Delta E_{M\pm 1} \cong 1$ et H_{Mm} se réduit à la formule habituelle:

$$\begin{aligned}
 H_{Mm} = H_M - Km - \frac{K^2}{2H_0} & \left\{ [I(I+1) - m^2] - m[2M-1] \right\} \\
 - \frac{K^3}{2H_0^2} & \left\{ (2M-1)[2I(I+1) - 3m^2] \right. \\
 & \left. - m[J(J+1) + I(I+1) - 3M(M-1) - 2 - m^2] \right\}.
 \end{aligned}$$

Cependant, l'expérience montre⁵⁾ que la structure fine peut être assez importante pour que le rapport $\Delta E_M / \Delta E_{M\pm 1}$ soit très différent de 1. Dans le cas cité, il est compris entre 0,7 et 2.

Utilisant les valeurs expérimentales de RYTER⁵⁾ pour K et δ , nous avons représenté sur la figure 3 la structure hyperfine théorique d'une raie du spectre de l'ion $^{151}\text{Eu}^{++}$ ($I = 5/2$) pour H parallèle à la direction (001). C'est celle qui apparaît pour le champ le plus bas; elle correspond à la transition $5/2 \rightarrow 7/2$ si δ est positif.

Les trois schémas ont été calculés:

- 1° au premier ordre,
- 2° au troisième ordre en négligeant la structure fine,
- 3° au troisième ordre en tenant compte de la structure fine.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer que, bien que l'hamiltonien \mathfrak{H}_N soit isotrope, la structure hyperfine ne l'est pas, son anisotropie étant due également à l'influence de la structure fine sur les termes de deuxième ordre.

La largeur totale de la structure hyperfine présente des extrema opposés lorsque le champ statique est orienté selon les directions (001) et (111). Si on utilise les mêmes valeurs de K et δ que

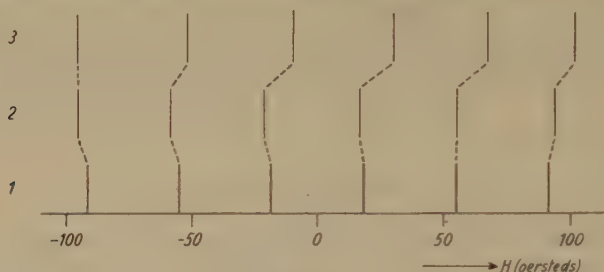


Fig. 3,

pour la figure 3, on trouve une variation de la largeur de la structure hyperfine avec la direction de \vec{H} comprise entre 5 et 10 gauss suivant la raie considérée⁸⁾. On voit ainsi que cet effet n'est pas négligeable.

L'accord très satisfaisant des mesures de RYTER avec les résultats de cette étude théorique nous montre l'intérêt qu'il pourrait y avoir à approfondir certains points laissés en suspens, en particulier l'évaluation théorique des constantes δ et ϵ . Pour notre part, nous avons commencé un travail dans ce sens, dont nous espérons qu'il nous permettra de tirer des résultats expérimentaux le maximum de renseignements sur les ions Eu^{++} et Gd^{+++} .

Je tiens en terminant à remercier M. J. C. HOLY pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée en effectuant une partie des longs calculs algébriques nécessités par cette étude.

Institut de Physique de l'Université, Genève.

Bibliographie.

- 1) E. U. CONDON et G. H. SHORTLEY, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge (1951), p. 194.
- 2) B. R. JUDD, *Proc. Phys. Soc.* **69** (1956), p. 157.
- 3) CONDON et SHORTLEY, loc. cit. Chap. 6 et 7.
- 4) C. K. JÖRGENSEN, *Dan. Mat. Fys. Med.* **29** (1955), No. 11.
- 5) C. RYTER, H. P. A., Article suivant.
- 6) H. A. BETHE, *Ann. Phys.* **3** (1929), p. 133.
- 7) C. KITTEL et J. M. LUTTINGER, *Phys. Rev.* **73**, 162 (1948).
- 8) R. LACROIX et C. RYTER, *Compte rendu du Colloque A.M.P.E.R.E. 1957 Archives des Sciences* **10**, Fascicule spécial, p. 132.

Über die Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung bei beliebigem Spin

von Bruno Bürgel.

(20. IV. 1957.)

Zusammenfassung. Die in $r = 0$ verschwindenden Lösungen $\varphi_\nu(k^2, r)$ des folgenden Differentialgleichungssystems werden untersucht:

$$\frac{d^2}{dr^2} y_\nu - \frac{l_\nu(l_\nu + 1)}{r^2} y_\nu = \sum_{\mu=1}^n y_\mu [V_{\mu\nu}(r) - k^2 \delta_{\mu\nu}], \quad (\nu = 1, \dots, n).$$

Darin sind die Zahlen l_ν ganz und nicht negativ. Die reellen Funktionen $V_{\mu\nu}(r) = V_{\nu\mu}(r)$ sollen im Intervall $0 < r \leq R$ stetig und für $R \leq r$ stückweise stetig sein und den Bedingungen

$$\lim_{r \rightarrow 0} r V_{\mu\nu}(r) = 0;$$

$$\int_R^\infty dt t^\alpha |V_{\mu\nu}(t)| < \infty, \quad \alpha = \begin{cases} 1 & (k \neq 0) \\ l_{\max} - l_{\min} + 1 & (k = 0) \end{cases}$$

genügen. k ist ein komplexer Parameter mit $|k| < \infty$.

Es wird gezeigt, dass für $r \geq 0$ die in $r = 0$ verschwindenden Lösungen im $2n$ -dimensionalen Lösungsraum

$$\left\{ y_1, \dots, y_n, \frac{d}{dr} y_1, \dots, \frac{d}{dr} y_n \right\}$$

des gegebenen Differentialgleichungssystems eine genau n -dimensionale Teilmannigfaltigkeit von stetigen Lösungen bilden. Für $r \rightarrow \infty$ sind sie darstellbar als Summe je einer ein- und auslaufenden Kugelwelle.

Einleitung.

In mehreren Arbeiten hat HEISENBERG¹⁾ versucht, den allgemeinen Rahmen einer divergenzfreien Theorie der Elementarteilchen aufzuzeigen. Dazu wählte er als erstes unter den Begriffen der gewöhnlichen Quantenmechanik diejenigen aus, von denen man erwarten möchte, dass sie auch in einer zukünftigen Theorie ihren Sinn beibehalten werden. Die ihnen entsprechenden Größen nennt er beobachtbar. Beobachtbar sind Streuquerschnitte und die Energiewerte stationärer Zustände von Systemen. Die Streumatrix soll in einer solchen zukünftigen Theorie eine ähnliche Stellung einnehmen wie der Hamiltonoperator in der bisherigen Quantenmechanik.

Zudem sollen aus ihr die beobachtbaren Grössen nach einfachen Vorschriften herleitbar sein.

So sollten die Energiewerte der gebundenen Zustände durch die Nullstellen der S -Matrix in der unteren Halbebene von \sqrt{E} gegeben sein²⁾. Es ist naheliegend, diese Aussage mit einfachen Beispielen aus der gewöhnlichen nichtrelativistischen Quantenmechanik zu vergleichen. MA³⁾ hat als erster gezeigt, dass hier „Falsche Nullstellen“ auftreten. TER HAAR⁴⁾, JOST⁵⁾⁶⁾, JOST-KOHN⁷⁾ und KODAIRA⁸⁾ haben diese Schwierigkeit in verschiedenen Arbeiten untersucht.

Bei einem Zweiteilchenproblem wirke eine Zentralkraft mit dem skalaren Potential $V(r)$. Im Raume der Relativkoordinaten gilt für den radialen Teil der Wellenfunktion wenn man sich auf S -Zustände beschränkt, die Gleichung

$$\varphi'' + E\varphi = V(r)\varphi.$$

Hierbei ist E die Energie. Das Potential sei so beschaffen, dass die im Nullpunkt verschwindende Lösung $r^{-1}\varphi(r)$ für grosse r und positives, reelles $k = \sqrt{E}$ das asymptotische Verhalten

$$\varphi(r) \sim C(e^{-ikr} - S(k)e^{+ikr})$$

habe. C ist eine hier bedeutungslose Konstante. Genügt nun $f(k, r)$ der radialen Wellengleichung und gilt für grosse r asymptotisch

$$f(k, r) \sim e^{-ikr} \quad (\text{Im } k \geq 0)$$

so ist⁶⁾

$$S(k) = \frac{f(k, 0)}{f(-k, 0)}$$

Damit ist das Problem der „Falschen Nullstellen“ geklärt. Die richtigen Nullstellen der S -Funktion sind diejenigen des Zählers auf der negativen imaginären k -Achse; die falschen sind bestimmt durch die Pole des Nenners auf dieser Achse. Nur für hinreichend kurzweitreichige Potentiale treten keine „falschen“ Nullstellen auf⁷⁾.

Nun erhob sich die Frage, wie weit das Potential $V(r)$ durch den Verlauf der S -Funktion auf der ganzen positiven k -Achse und die Energiewerte E_n der gebundenen Zustände bestimmt seien.

BARGMANN⁹⁾, JOST und KOHN⁷⁾¹⁰⁾ und LEVINSON¹¹⁾ zeigten, dass die Streuphase zu einem Drehimpuls l als Funktion der Energie zusammen mit der Lage der L gebundenen Zustände und L willkürlichen Parametern das Potential eindeutig bestimmt ist, sofern es von genügend kurzer Reichweite ist. Noch mehr: die Schar dieser Potentiale kann konstruiert werden⁷⁾, indem man eine Integralglei-

chung von GELFAND und LEVITAN¹²⁾ benutzt. Diese Integralgleichung erlaubt die Bestimmung des Potentials $V(r)$ aus der entsprechenden spektralen Dichte $P(E)$. Die Dichte hängt ihrerseits mit der Streumatrix zusammen.

NEWTON und JOST¹³⁾ haben diese Methode für Systeme von gekoppelten, zum Drehimpuls Null gehörenden Differentialgleichungen verallgemeinert. Bei diesen Problemen ist freilich die Bestimmung der spektralen Dichte aus der Streumatrix im allgemeinen nicht mehr eindeutig möglich, wie aus einem Satz von PLEMELJ¹⁴⁾ über eine Faktorzerlegung von Matrizen folgt. Dementsprechend kann auch im allgemeinen Fall aus der Streumatrix kein eindeutig bestimmtes Potential konstruiert werden. NEWTON¹⁵⁾ hat im Anschluss an diese Arbeit Systeme von zwei Gleichungen, die zum Drehimpuls l resp. $l + 2$ gehören, untersucht. Solche Systeme treten z. B. bei einer Kopplung durch Tensorkräfte auf. Er hat gezeigt, dass das Matrixpotential $V(r)$ durch die Streumatrix $S(k)$ als Funktion der Energie und die Lage der L gebundenen Zustände sowie L symmetrische, positiv definite Matrizen eindeutig definiert wird, sofern $V(r)$ hinreichend kurzreichweitig ist. Zur Konstruktion des Potentials wird wieder die Integralgleichung von GELFAND und LEVITAN¹²⁾ benutzt.

Über die weitere Frage nach hinreichenden Kriterien für die S -Matrix, die ein bestimmtes Verhalten des Potentials $V(r)$ für grosse r sicherstellen, liegen ebenfalls noch keine abschliessenden Arbeiten vor^{16) 17)}.

In der vorliegenden Arbeit sollen für Systeme von n -Gleichungen, die zu beliebigen Drehimpulsen gehören, die in der Zusammenfassung aufgeführten Tatsachen bewiesen werden. Physikalisch folgt damit aber nicht mehr als in der Arbeit von NEWTON¹⁵⁾ zutage tritt.

Problemstellung.

Die Schrödingergleichung für den radialen Teil $Y(E, r)^*)$ eines Zweiteilchenproblems, gekennzeichnet durch das Potential $V_{\mu\nu}(r)$, lässt sich bekanntlich in der Form

$$\frac{d^2}{dr^2} \mathbf{Y} - \mathbf{Y} \frac{1}{r^2} \mathbf{A} = \mathbf{Y} (\mathbf{V} - E \mathbf{1}) \quad (1)$$

schreiben. Darin sind:

$$\begin{aligned} A_{\mu\nu} &= l_\mu(l_\mu + 1) \delta_{\mu\nu}; \quad l_1 \leq \dots \leq l_n; \quad l_\nu \text{ ganz, } \geq 0; \\ V_{\mu\nu} &= V_{\mu\nu}(r) = V_{\nu\mu}(r), \text{ reell.} \end{aligned}$$

*) Fettgedruckte Lettern bedeuten im folgenden quadratische Matrizen der Ordnung n .

Die Lösung $\Phi(E, r)$ der Volterraschen Integralgleichung

$$\Phi(E, r) = \Phi_0(r) + \int_0^r dt \Phi(E, t) [\mathbf{V}(t) - E\mathbf{1}] \mathbf{G}(t, r) \quad (2)$$

mit

$$(\Phi_0)_{\mu\nu} = \alpha_\mu r^{l_\mu+1} \delta_{\mu\nu};$$

$$(\mathbf{G}(t, r))_{\mu\nu} = (2l_\mu + 1)^{-1} \left\{ r \left(\frac{r}{t} \right)^{l_\mu} - t \left(\frac{t}{r} \right)^{l_\mu} \right\} \delta_{\mu\nu};$$

genügt, sofern sie existiert, der Gleichung (1) mit dem Anfangswert $\Phi(E, 0) = 0$.

Damit die Gleichung (2) aber durch Iteration lösbar ist, ist offenbar nötig, dass

$$\int_0^1 dt t^{l_\nu - l_\mu + 1} |V_{\mu\nu}(t)| < \infty, \quad (\nu, \mu = 1, \dots, n).$$

Dann existiert nämlich die übliche erste Näherung

$$\Phi_1 = \int_0^r dt \Phi_0(E, t) [\mathbf{V}(t) - E\mathbf{1}] \mathbf{G}(t, r).$$

Bei physikalischen Problemen jedoch verschwinden für $r \rightarrow 0$ i. A. die betreffenden Funktionen $V_{\mu\nu}(r)$ nicht hinreichend stark, so dass sich Gleichung (2) nicht direkt bei solchen Problemen anwenden lässt. Hat aber schon die erste Näherung Φ_1 keinen Sinn, so ist auch nicht zu erwarten, dass

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_\varepsilon^r dt \Phi(E, t) [\mathbf{V}(t) - E\mathbf{1}] \mathbf{G}(t, r) \quad (3)$$

existiert. Für spezielle Systeme, bei denen

$$l_1 = l$$

$$l_2 = l + 2$$

ist, hat R. G. NEWTON¹⁵⁾ gezeigt, wie sich die divergierenden Terme in (3) subtrahieren lassen. Man schreibt an Stelle von (2):

$$\Delta \widehat{\Phi}(E, r) = \chi(E, r) + \int_0^r dt \Delta \widehat{\Phi}(E, t) \mathbf{V}(t) \widehat{\mathbf{G}}(E, t, r) \quad (4)$$

wo

$$\begin{aligned} \Delta \widehat{\Phi} &= \widehat{\Phi} - \widehat{\Phi}_0 \\ \widehat{\Phi}_0 &= k^{-l-1} \sqrt{\frac{\pi}{2} k r} \begin{pmatrix} J_{l+\frac{1}{2}}(kr); & 0 \\ 0 & k^{-2} J_{l+\frac{5}{2}}(kr) \end{pmatrix}; \\ \chi(k^2, r) &= \int_0^r dt [\widehat{\Phi}_0(k^2, t) \mathbf{V}(t) \widehat{\mathbf{G}}(k^2, t, r) - \frac{2l+3}{t} \begin{pmatrix} 0; & V_{12}(t) \\ 0; & 0 \end{pmatrix} \widehat{\Phi}_0(k^2, r)] \\ &\quad + (2l+3) \int_1^r dt t^{-1} \begin{pmatrix} 0; & V_{12}(t) \\ 0; & 0 \end{pmatrix} \widehat{\Phi}_0(k^2, r); \\ (\widehat{\mathbf{G}}(k^2, t, r))_{\mu\nu} &= \frac{\pi r}{2} [J_{l+\frac{1}{2}}(kt) N_{l+\frac{1}{2}}(kr) - J_{l+\frac{1}{2}}(kr) N_{l+\frac{1}{2}}(kt)] \delta_{\mu\nu}^*; \\ k &= \sqrt{E}, \quad \pi < \arg k \leq 2\pi. \end{aligned} \quad (5)$$

Wendet man diesen Subtraktionsformalismus nicht an, so kann man eine Fredholmsche Gleichung verwenden. Die Fredholmsche Integralgleichung**):

$$\Phi(E, r) = \Phi_0(r) + \int_0^R dt \Phi(E, t) [\mathbf{V}(t) - E \mathbf{1}] \mathbf{K}(t, r) \quad (6)$$

mit:

$$(\Phi_0)_{\mu\nu} = \alpha_\mu (2l_\mu + 1) r^{l_\mu+1} \delta_{\mu\nu}; \quad (7)$$

$$\mathbf{K}_{\mu\nu}(t, r) = -(2l_\mu + 1) \delta_{\mu\nu} \begin{cases} t \left(\frac{t}{r}\right)^{l_\mu} & (t \leq r) \\ r \left(\frac{r}{t}\right)^{l_\mu} & (t \geq r) \end{cases} \quad (8)$$

ist für beliebige n und l_ν brauchbar im Intervall $0 \leq r \leq R$, solange die Fredholmsche Determinante von (6) nicht verschwindet. Sie soll im folgenden, neben anderem, benutzt werden, um die in der Inhaltsangabe behaupteten Tatsachen zu beweisen.

Die in $r = 0$ verschwindende Lösung $\Phi(E, r)$.

Jede Zeile $\varphi(E, r) = (\varphi_1, \dots, \varphi_n)$ der Matrixfunktion $\Phi(E, r)$ genüge einzeln dem Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} \varphi_\nu(E, r) &= \beta_\nu r^{l_\nu+1} + \int_0^R dt \sum_{\lambda, \mu} \varphi_\lambda(E, t) [V_{\lambda\mu}(t) - E \delta_{\lambda\mu}] K_{\mu\nu}(t, r) \\ &\quad (\lambda, \mu, \nu = 1, \dots, n) \end{aligned} \quad (9)$$

*) J_n, N_n, H_n bedeuten resp. die Bessel-, Neumann-, Hankelschen Funktionen der Ordnung n .

**) Ich verdanke diese Bemerkung einer brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. Dr. R. JOST.

mit konstanten β_v . Die in $0 \leq r \leq R$ stetige Lösung von (9) ist für fast alle E gegeben durch die Fredholmsche Formel

$$\varphi_v(E, r) = \beta_v r^{l_v+1} + \int_0^r dt \sum_{\mu} \beta_{\mu} t^{l_{\mu}-1} \frac{A_{\mu v}(E, t, r)}{D(E)}, \quad (D(E) \neq 0). \quad (10)$$

Dafür, dass diese Darstellung existiert, ist bekanntlich hinreichend, dass die Elemente der Matrix $[\mathbf{V}(t) - E \mathbf{1}] \mathbf{K}(t, r)$ im abgeschlossenen Intervall $0 \leq t, r \leq R$ stetig sind. Nach (8) ist diese Bedingung offenbar sicher erfüllt, wenn die Funktionen $V_{\mu v}(r)$ in $0 < r \leq R$ stetig sind und

$$\lim_{r \rightarrow 0} r V_{\mu v}(r) = 0, \quad (\mu, v = 1, \dots, n) \quad (11)$$

ist. Wir können im folgenden ohne Beschränkung der Allgemeinheit $D(E) \neq 0$ annehmen.

Die Fredholmsche Determinante $D(E)$ ist nämlich eine in R stetige, nicht identischverschwindende Funktion. Es sei nun für ein gewisses E_0 $D(E_0) = 0$. Dann gibt es sicher ein R' aus dem offenen Intervall $(0, R)$, so, dass die diesem entsprechende Fredholmsche Determinante für $E = E_0$ nicht verschwindet. Das (9) analoge, zum Intervall $0 \leq r \leq R'$ gehörende Gleichungssystem ist dann an der Stelle $E = E_0$ für jede Inhomogenität β_v lösbar.

Wir zeigen nun, dass

$$\varphi_v(E, 0) = 0, \quad (v = 1, \dots, n). \quad (12)$$

Zu diesem Zwecke schreiben wir (9) in der Form:

$$\begin{aligned} \varphi_v(E, r) = \beta_v r^{l_v+1} - \frac{r^{-l_v}}{2^{l_v+1}} \int_0^r dt t^{l_v+1} \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda}(E, t) P_{\lambda v}(E, t) \\ - \frac{r^{l_v+1}}{2^{l_v+1}} \int_r^R dt t^{-l_v} \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda}(E, t) P_{\lambda v}(E, t) \end{aligned} \quad (13)$$

worin

$$P_{\lambda v}(E, t) = V_{\lambda v}(t) - E \delta_{\lambda v}$$

gesetzt ist, und nehmen, was wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit dürfen, an, (13) sei lösbar.

Die Fredholmsche Formel (10) liefert uns die im abgeschlossenen Intervall $0 \leq r \leq R$ stetige Lösung $\varphi_v(E, r)$ ($v = 1, \dots, n$). Daher sind die Funktionen φ_v in diesem Intervall auch beschränkt:

$$|\varphi_v(E, r)| < C.$$

Nun ist aber nach (11) auch $|r P_{\lambda \nu}| < C$ so, dass aus (13) folgt:

$$|\varphi_\nu(E, r)| < |\beta_\nu| r^{l_\nu+1} + C r^{-l_\nu} \int_0^r dt t^{l_\nu} + C r^{l_\nu+1} \int_r^R dt t^{-l_\nu-1} < C r \quad (14)$$

worin C eine beliebige von Null verschiedene Konstante bedeutet. Somit gilt also

$$\varphi_\nu(E, 0) = 0.$$

Aus (12) und (13) folgt, dass die Funktionen $\varphi_\nu(E, r)$ dem Randwertproblem

$$\left. \begin{aligned} \varphi_\nu(E, 0) &= 0 \\ R \varphi'_\nu(E, R) + l_\nu \varphi_\nu(E, R) &= (2l_\nu + 1) \beta_\nu R^{l_\nu+1} \end{aligned} \right\} (\nu = 1, \dots, n) \quad (15)^*$$

genügen.

Die für unsere Zwecke allgemeinste Inhomogenität der Gleichung (6) lässt sich in der Gestalt

$$I(r) = \mathbf{A} \{ (2l_\mu + 1) r^{l_\mu+1} \delta_{\mu \nu} \}, \quad (\text{Det } \mathbf{A} \neq 0) \quad (16)$$

schreiben. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit können wir wieder $D(E) \neq 0$ annehmen. Dann bezeichne Φ die durch (6) und (15) definierte Matrix. Wir beweisen, dass

$$\text{Rang } (\Phi, \Phi') = n. \quad (17)$$

Aus (6) folgt nämlich

$$\mathbf{A}_{\mu \nu} = l_\nu \Phi_{\mu \nu}(E, R) + R \Phi'_{\mu \nu}(E, R). \quad (18)$$

Diese Gleichungen fassen wir in eine Matrixgleichung zusammen. Wir schreiben:

$$\left. \begin{aligned} (\mathbf{M}_1)_{\mu \nu} &= R \delta_{\mu \nu} \\ (\mathbf{M}_2)_{\mu \nu} &= l_\mu \delta_{\mu \nu} \end{aligned} \right\} (\mu, \nu = 1, \dots, n) \quad (19)$$

Damit lautet die Gleichung (18)

$$\begin{pmatrix} \Phi & \Phi' \\ \mathbf{O} & \mathbf{O} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{M}_1 & \mathbf{O} \\ \mathbf{M}_2 & \mathbf{O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{O} \end{pmatrix}.$$

Der Rang des Faktors rechts ist wegen (19) derjenige der rechten Seite wegen (16) gleich n . Der Rang des Faktors links sei $m \leq n$. Fasst man nun diesen Faktor als Vektoroperator auf, so gilt für den Rang der Matrix \mathbf{A}

$$n = \text{Rang } \mathbf{A} \leq m \leq n,$$

so, dass also $m = n$ ist.

*) φ' bezeichnet im folgenden $d\varphi/dr$.

Jede stetige, im Nullpunkt verschwindende Lösung $\varphi_\nu(E, r)$ der Gleichung (13) ist in der Form $a\Phi$ ($a = \text{const.}$) darstellbar. φ_ν ist im abgeschlossenen Intervall $0 \leq r \leq R$ stetig, also dort beschränkt. Die Funktionen

$$f_\nu = \varphi_\nu + \frac{r^{-l_\nu}}{2l_\nu + 1} \int_0^r dt t^{l_\nu+1} \sum_\lambda \psi_\lambda P_{\lambda_\nu} + \frac{r^{l_\nu+1}}{2l_\nu+1} \int_r^R dt t^{-l_\nu} \sum_\lambda \psi_\lambda P_{\lambda_\nu}$$

verschwinden in $r = 0$. Denn es ist offenbar $|f_\nu| < Cr$.

Weiter genügen sie der Gleichung (1) für $\mathbf{V} = \mathbf{0}$. Sie sind also von der Form $f_\nu = \alpha_\nu r^{l_\nu+1}$. Setzen wir nun in (13) $\beta_\nu = \alpha_\nu$; so genügen ihr sowohl ψ_ν als auch φ_ν . Also genügt die Differenz $q_\nu - \varphi_\nu$ der homogenen Gleichung. Wegen der Alternative ist aber $q_\nu - \varphi_\nu \equiv 0$, also $\varphi_\nu \equiv \psi_\nu$.

Nun sind aber die Gleichung (6) mit der Inhomogenität (9) und das Differentialgleichungssystem (1) mit dem Anfangswert $\Phi(E, 0) = \mathbf{0}$ einander äquivalent. Es gibt daher im $2n$ -dimensionalen Raum $\{y_1, \dots, y_n, y'_1, \dots, y'_n\}$ der Lösungen von (1) eine genau n -dimensionale Schar von stetigen Lösungen $\varphi_\nu(E, r)$.

Die Lösungen $F(\pm k, r)$, die sich wie ein- oder auslaufende Kugelwellen verhalten.

Die Integralgleichung

$$\mathbf{F}(k, r) - \mathbf{F}_0(k, r) = \int_r^\infty dt \mathbf{F}(k, t) \mathbf{V}(t) \hat{\mathbf{G}}(k^2, t, r), \quad (20)$$

wobei

$$(\mathbf{F}_0)_{\mu\nu} = (-i) k^{l_\mu} \sqrt{\frac{\pi}{2} k r} H_{l_\mu+\frac{1}{2}}^{(2)}(kr) \delta_{\mu\nu}, \quad (21)$$

und $\hat{\mathbf{G}}$ durch (5) definiert ist, lässt sich für

$$\left. \begin{array}{l} 0 < \varepsilon \leq r \\ \pi < \arg k \leq 2\pi \end{array} \right\} \quad (22)$$

durch Iteration lösen, sofern

$$\int_0^\infty dt t^\alpha |\mathbf{V}(t)| < \infty, \quad \alpha = \begin{cases} 1 & (k \neq 0) \\ l_n - l_1 + 1 & (k = 0) \end{cases}. \quad (23)$$

Die Matrixfunktion $\mathbf{F}(k, r)$ ist in r stetig, für $\text{Im } k < 0$ in k analytisch und stetig in k für $\text{Im } k \leq 0$.

Zum Beweis führen wir die folgenden Grössen ein: die Norm $|\mathbf{M}|$ der quadratischen Matrix $|\mathbf{M}|$ durch

$$|\mathbf{M}| = n \max_{\nu, \mu = 1, \dots, n} |\mathbf{M}_{\mu\nu}| \quad (24)$$

ferner die Matrizen $\mathbf{II}(\alpha)$

$$(\mathbf{II}(\alpha))_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & (\mu = \nu = \alpha) \\ 0 & (\mu, \nu \neq \alpha). \end{cases} \quad (25)$$

Bezeichnen wir weiter mit κ den absoluten Betrag von $\operatorname{Im} k$, so gilt*):

$$|k^{l_\mu}(-i)| \sqrt{\frac{\pi}{2}} k r H_{l_\mu + \frac{1}{2}}^{(2)}(kr) \leq C e^{-\kappa r} \left\{ \frac{1+|k|t}{t} \right\}^{l_\mu} \quad (26)$$

$$|G_{\mu\mu}(k^2, t, r)| \leq C e^{\kappa(t-r)} \left(\frac{t}{1+|k|t} \right)^{l_\mu+1} \left(\frac{1+|k|r}{r} \right)^{l_\mu}, \quad (t \geq r). \quad (27)$$

Nun lösen wir (20) durch Iteration, indem wir schreiben:

$$\Delta \mathbf{F}(k, r) = \mathbf{f}(k, r) - \int_r^\infty dt \Delta \mathbf{F}(k, t) \mathbf{V}(t) \mathbf{G}(k^2, t, r) \quad (28)$$

wo

$$\Delta \mathbf{F} = \mathbf{F} - \mathbf{F}_0$$

$$\mathbf{f} = \int_r^\infty dt \mathbf{F}_0(k, t) \mathbf{V}(t) \mathbf{G}(k^2, t, r); \quad (29)$$

und bilden damit

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{F} &= \sum_{m=0}^\infty \mathbf{F}^{(m)}; \\ \mathbf{F}^{(0)} = \mathbf{f}, \mathbf{F}^{(m)} &= \int_r^\infty dt \mathbf{F}^{(m-1)}(k, t) \mathbf{V}(t) \mathbf{G}(k^2, t, r). \end{aligned} \quad (30)$$

Da nach (24)–(29)

$$\begin{aligned} |\mathbf{II}(\alpha) \mathbf{F}^{(m)}(k, r)| &\leq \frac{C^{m+2}}{m!} e^{-\kappa r} \left(\frac{1+|k|r}{r} \right)^{l_n} \int_r^\infty dt |\mathbf{V}| \left(\frac{t}{1+|k|t} \right)^{l_n - l_\alpha + 1} \times \\ &\quad \times \left(\int_r^\infty dt |\mathbf{V}| \frac{t}{1+|k|t} \right)^m \end{aligned}$$

*) Vgl. z. B. R. G. NEWTON, l. c.

gilt, ist

$$|\Pi(\alpha) \Delta \mathbf{F}(k, r)| \leq C^2 e^{-\kappa r} \left(\frac{1 + |k|r}{r} \right)^{l_n} \int_r^\infty dt |\mathbf{V}(t)| \left(\frac{t}{1 + |k|t} \right)^{l_n - l_\alpha - 1} \\ \cdot \exp C \int_r^\infty dt |\mathbf{V}(t)| \frac{t}{1 + |k|t}. \quad (31)$$

Daraus folgen ohne weiteres die Behauptungen. Aus den asymptotischen Darstellungen

$$(\mathbf{F}_0(k, r))_{\alpha\alpha} = \begin{cases} (ik)^{l_\alpha} e^{-ikr} + O[r^{-1} k^{l_\alpha-1} e^{-\kappa r}] & (r \rightarrow \infty) \\ \frac{(2l_\alpha-1)!!}{r^{l_\alpha}} + O[r^{-l_\alpha-2} k^2] & (r \rightarrow 0) \end{cases}$$

folgen nach (31) für $r \rightarrow \infty^*$:

$$\Pi(\alpha) \mathbf{F}(k, r) = \begin{cases} \Pi(\alpha) ((ik)^{l_\alpha} e^{-ikr} \mathbf{1} + O[r^{-1} e^{-\kappa r}]) & (k \neq 0) \\ \Pi(\alpha) \left(\frac{(2l_\alpha-1)!!}{r^{l_\alpha}} \mathbf{1} + o[r^{-l_\alpha-2}] \right) & (k = 0). \end{cases} \quad (32)$$

Für reelle k gilt, da das Potential $\mathbf{V}(r)$ reell ist,

$$\mathbf{F}(-k, r) = \mathbf{F}^*(+k, r); \quad (33)$$

so dass sich für solche k die Funktionen $\mathbf{F}(-k, r)$ und $\mathbf{F}(+k, r)$ für grosse r wie ein- resp. auslaufende Kugelwellen verhalten.

Verhalten der Lösung $\Phi(E, r)$ für grosse r .

Setzt man für zwei Lösungen Φ und ψ von (1)¹³:

$$\mathbf{W}(\Phi, \psi) = \Phi(\psi^T)' - \Phi' \psi^T \quad (34)$$

(ψ^T bedeutete die zu ψ transponierte Matrix), so folgt wegen $\mathbf{V} = \mathbf{V}^T$ aus (1)

$$\frac{\partial}{\partial r} \mathbf{W} = 0.$$

Mit der asymptotischen Darstellung (32) ergibt sich daher:

$$\mathbf{W}(\mathbf{F}(\pm k, r), \mathbf{F}(\pm k, r)) = 0; \quad (35)$$

*) $\mathbf{O}[f]$ bedeutet eine Matrix, bei der alle Elemente $O[f]$ sind. Entsprechend ist die Matrix $\mathbf{o}[f]$ definiert.

und weiter nach (32) und (33):

$$\begin{aligned} (\mathbf{W}\mathbf{F}(+k, r), \mathbf{F}(-k, r)) &= 2ik \begin{pmatrix} (-k)^{l_1} & & \\ & \ddots & \\ 0 & & 0 \\ & & & (-k)^{l_n} \end{pmatrix} \\ &\equiv 2ik \mathbf{T}(k) \quad (k \text{ reell}). \end{aligned} \quad (36)$$

Aus (35) und (36) folgt daher für reelle k :

$$\Phi(k^2, r) = \frac{1}{2ik} [\mathbf{F}^T(+k) \mathbf{F}(-k, r) - \mathbf{F}^T(-k) \mathbf{F}(+k, r)] \quad (37)$$

worin

$$\mathbf{F}(k) = \mathbf{T}(k) \mathbf{W}(\mathbf{F}(+k, r), \Phi(k^2, r)) \quad (38)$$

gesetzt ist. Damit sind nun alle aufgestellten Behauptungen bewiesen.

Es wäre nun freilich noch zu zeigen, dass die so bestimmten Lösungen $\varphi_\nu(E, r)$ für das Intervall $0 \leq r < \infty$ ein vollständiges Funktionensystem bilden. Um die Vollständigkeit z. B. mit der Methode von TITCHMARSH¹⁸⁾ zu beweisen, wäre es nötig, $\Phi(E, r)$ als in E ganze Matrix zu definieren, und ferner ihr asymptotisches Verhalten für $E \rightarrow \infty$ zu kennen. Das erste Problem lässt sich*) im wesentlichen mit den im Appendix B der Arbeit von NEWTON¹⁵⁾ dargestellten Gedanken und den dort zitierten Sätzen von HELMER¹⁹⁾ erledigen.

Ich möchte nicht versäumen, auch hier meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. FIERZ, von dem die Anregung zu dieser Arbeit stammt, für seinen lebenswürdigen Beistand herzlich zu danken. Ebenso fühle ich mich auch Herrn Prof. Dr. R. JOST für sein lebenswürdiges und wertvolles Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, zu grossen Dank verpflichtet.

Literatur.

- 1) HEISENBERG, W., Z. Phys. **120**, 513 (1943); **120**, 573 (1943).
- 2) MØLLER, C., Kgl. Danske Vid. Selskab. **23**, Nr. 1 (1945); **24**, Nr. 19 (1946).
- 3) MA, S. T., Phys. Rev. **69**, 668 (1946); **71**, 195 (1947).
- 4) TER HAAR, D., Physica **12**, 501 (1946).
- 5) JOST, R., Physica **12**, 509 (1946).
- 6) JOST, R., Helv. Phys. Acta **20**, 256 (1947).
- 7) JOST, R., und KOHN, W., Kgl. Danske Vid. Selskab. **27**, Nr. 9 (1953).
- 8) KODAIRA, K., Amer. J. Math. **71**, 921 (1949).
- 9) BARGMANN, V., Phys. Rev. **75**, 301 (1949); Rev. mod. Phys. **21**, 488 (1949).
- 10) JOST, R., und KOHN, W., Phys. Rev. **87**, 977 (1952); Phys. Rev. **88**, 382 (1952).

*) Briefliche Mitteilung von Herrn Prof. Dr. R. JOST.

- ¹¹⁾ LEVINSON, N., Kgl. Danske Vid. Selskab. **25**, Nr. 9 (1948); Phys. Rev. **89**, 755 (1953).
 - ¹²⁾ GELFAND, I. M., and LEVITAN, B. M., Doklady Akad. Nauk. SSSR. N.S. **77**, 557 (1951); Izvestija Akad. Nauk. SSSR. **15**, 309 (1951).
 - ¹³⁾ NEWTON, R. G., e JOST, R., Nuovo Cimento **1**, 590 (1955).
 - ¹⁴⁾ PLEMELJ, J., Monatsh. f. Math. u. Phys. **19**, 211 (1908).
 - ¹⁵⁾ NEWTON, R. G., Phys. Rev. **100**, 412 (1955).
 - ¹⁶⁾ NEIGAUZ, M. G., Doklady Akad. Nauk. SSSR. N.S. **102**, 25 (1955).
 - ¹⁷⁾ JOST, R., Helv. Phys. Acta **29**, 410 (1956).
 - ¹⁸⁾ TITCHMARSH, E. C., Eigenfunction Expansions associated with second Order Differentialequations, Oxford, 1946.
 - ¹⁹⁾ HELMER, O., Duke Math. J. **6**, 351 (1940); Bull. Am. Math. Soc. **49**, 225 (1943).
-

Fourth order magnetic moment of the electron

by A. Petermann.

CERN. Theoretical Study Division. Institute for theoretical Physics. Copenhagen.
(17. VIII. 1957.)

In connection with the upper and lower bounds analysis done by the author¹⁾, which indicated a clear discrepancy with the Karplus and Kroll's result for the 4th order magnetic moment²⁾, we have performed an analytic evaluation of the five independent diagrams contributing to this moment in fourth order*). The results are the following:

$$\mu_{\text{I}} = \frac{\alpha^2}{\pi^2} \left(\frac{1}{6} + \frac{13}{36} \pi^2 + \frac{5}{4} \zeta(3) - \frac{5}{6} \pi^2 \text{Log } 2 \right) = -0.467 \frac{\alpha^2}{\pi^2}. \quad (1)$$

$$\mu_{\text{II}_a} = \frac{\alpha^2}{\pi^2} \left(\frac{11}{48} + \frac{\pi^2}{18} \right) = 0.778 \frac{\alpha^2}{\pi^2}. \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{II}_c} = \frac{\alpha^2}{\pi^2} \left(-\frac{67}{24} + \frac{\pi^2}{18} - \frac{1}{2} \zeta(3) + \frac{1}{3} \pi^2 \text{Log } 2 - \frac{1}{2} \text{Log } \frac{\lambda^2}{m^2} \right) = \\ -0.564 \frac{\alpha^2}{\pi^2} - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{\pi^2} \text{Log } \frac{\lambda^2}{m^2}. \end{aligned} \quad (3)$$

$$\mu_{\text{II}_d} = \frac{\alpha^2}{\pi^2} \left(\frac{11}{24} - \frac{\pi^2}{18} + \frac{1}{2} \text{Log } \frac{\lambda^2}{m^2} \right) = -0.090 \frac{\alpha^2}{\pi^2} + \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{\pi^2} \text{Log } \frac{\lambda^2}{m^2}. \quad (4)$$

$$\mu_{\text{II}_e} = \frac{\alpha^2}{\pi^2} \left(\frac{119}{36} - \frac{\pi^2}{3} \right) = 0.016 \frac{\alpha^2}{\pi^2}. \quad (5)$$

$$\mu_{\text{total}}^{(4)} = \frac{\alpha^2}{\pi^2} \left(\frac{197}{144} + \frac{\pi^2}{12} + \frac{3}{4} \zeta(3) - \frac{1}{2} \pi^2 \text{Log } 2 \right) = -0.328 \frac{\alpha^2}{\pi^2}. \quad (6)$$

Compared with the values given in their original paper by KARPLUS and KROLL, one can see that two terms were in error: μ_{I} differs by

$$\frac{\alpha^2}{\pi^2} \frac{1}{32} = 0.031 \frac{\alpha^2}{\pi^2};$$

$$\mu_{\text{II}_c} \text{ by } \frac{\alpha^2}{\pi^2} \left(\frac{32}{3} - \frac{61}{8} \pi^2 + \frac{17}{2} \pi^2 \text{Log } 2 - \frac{109}{4} \zeta(3) \right) = 2.614 \frac{\alpha^2}{\pi^2}.$$

The three other terms check. The error in μ_{I} remained of course undetected in the upper and lower bound analysis owing to its small-

*) The terminology of ref. 2 is used throughout this paper.

ness. But the large discrepancy in μ_{Π_c} was that pin-pointed out in the previous paper.

A summary of the most important electromagnetic observables, the theoretical values of which are modified by the new value of the magnetic moment, is now given:

Moment of the electron: $\frac{\mu_e}{\mu_0} = 1.0011596 - 1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0.328 \frac{\alpha^2}{\pi^2}$.

FRANKEN and LIEBES' value for it: $\mu_e/\mu_0 = 1.001167 \pm 0.000005^*)$.
 g -factor of the μ -meson (electromagnetic):

$$2(1.0011654) = 2\left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + 0.75 \frac{\alpha^2}{\pi^2}\right).$$

Last Lederman's value: $2(1.0021 \pm 0.0008)^*)$.

$2^2 S_{1/2} - 2^2 P_{1/2}$ (Hydrogen): (1057.94 ± 0.15) Mc/s; observed: (1057.77 ± 0.10) Mc/s.

$2^2 S_{1/2} - 2^2 P_{1/2}$ (Deuterium): (1059.22 ± 0.15) Mc/s; observed: (1059.00 ± 0.10) Mc/s.

Fine structure constant: $1/\alpha = 137.0384$; (previously: 137.0365).

The new fourth order correction given here is in agreement with:

a) The upper and lower bounds given by the author¹⁾.

b) A calculation using a different method, performed by C. SOMMERFIELD³⁾.

c) A recalculation done by N. M. KROLL and collaborators^{*)}.

The author thanks Prof. NIELS BOHR for the hospitality at the Institute.

References.

- ¹⁾ A. PETERMANN, Nuclear Physics **3**, 689 (1957) and Nuclear Physics in the press.
- ²⁾ R. KARPLUS and N. M. KROLL, Phys. Rev. **77**, 536 (1950).
- ³⁾ C. SOMMERFIELD, Phys. Rev. In the press.

*) Private Communication.

Eine Bemerkung zum CTP-Theorem

von Res Jost, ETH., Zürich.

(22. VI. 1957.)

§ 1. Einleitung.

Das CTP-Theorem wurde zuerst von G. LÜDERS¹⁾ klar erkannt und publiziert und weiterhin von W. PAULI²⁾ sehr eingehend diskutiert. Es hat in der neulichen Diskussion über die Nichterhaltung der Parität eine Rolle gespielt.

Das Theorem sagt aus, dass in den lokalen Feldtheorien, falls sie nur den richtigen Zusammenhang zwischen Spin und Statistik wahren, aus der Invarianz gegenüber der inhomogenen, orthochronen Lorentzgruppe ohne Spiegelungen die Invarianz gegenüber dem Produkt der Ladungskonjugation C und der simultanen Umkehrung der sämtlichen 4 Koordinaten (TP) folgt.

Die vorliegende Arbeit versucht, den Zusammenhang dieses merkwürdigen Theorems mit den Grundlagen der quantisierten Feldtheorie abzuklären.

Wir gehen dabei von den folgenden 2 Postulaten aus:

1. Invarianz bezüglich der schon erwähnten inhomogenen orthochronen Lorentzgruppe $\{(A, a)\}$, $A \in L_+^\uparrow$. Dabei besteht L_+^\uparrow aus den orthochronen homogenen Lorentztransformationen der Determinanten $+1$. Es ist wohlbekannt, dass die beiden erwähnten Gruppen zusammenhängend sind.

2. Aus 1. folgt die Existenz eines Energie-Impuls-Vektors P_ν mit der Eigenschaft $i[P_\nu, \psi] = \partial\psi/\partial x^\nu$ für jedes Feld ψ in der Theorie. Wir fordern, dass P_0 keine negativen Eigenwerte besitze. Weiter gehöre zu $P = 0$ als einziger Eigenzustand das Vakuum*).

Unser Resultat ist das folgende: Unter der Annahme von 1. und 2. ist das CTP-Theorem zu den folgenden lokalen Vertauschungsrelationen äquivalent:

$$\begin{aligned} & \langle \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_{n+1}(x_{n+1}) \rangle_0 \\ &= (-1)^\sigma \langle \psi_{n+1}(x_{n+1}) \dots \psi_2(x_2) \psi_1(x_1) \rangle_0 \end{aligned} \quad (1)$$

*) Der Bequemlichkeit halber wollen wir im Raum der Zustände eine positiv definite Metrik annehmen. Es ist leicht zu sehen, dass diese Annahme für unsere Untersuchung, bei passender Neuformulierung des 2. Postulates, überflüssig ist.

für jedes $(n + 1)$ -tupel von Punkten (x_1, \dots, x_{n+1}) , für welches der durch $\varrho_i = x_i - x_{i+1}$, $i = 1, 2, \dots, n$ definierte konvexe Körper

$$\xi = \sum_{i=1}^n \lambda_i \varrho_i, \lambda_i \geq 0, \sum_{i=1}^n \lambda_i = 1$$

aus lauter raumartigen Vektoren besteht. Dabei sind $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{n+1}$ irgendwelche Felder aus der Theorie und σ ist die Zahl der Transpositionen, welche die Felder mit halbzahligen Spin bei der in (1) angedeuteten Permutation erfahren. \cdot_0 bedeutet den Vakuum Erwartungswert*).

Im folgenden werden wir der Einfachheit halber nur skalare Felder betrachten. Felder mit beliebigem Spin können in Anlehnung an W. PAULI l. c. § 3 behandelt werden. •

Unsere Analyse beruht auf Resultaten von V. BARGMANN, D. HALL und A. WIGHTMAN. Diese gestatten es uns im übrigen, mit elementaren Hilfsmitteln auszukommen.

§ 2. Folgerungen aus einem Satz von Bargmann, Hall und Wightman.

Nach einem Ergebnis von A. WIGHTMAN³⁾ genügt es, die Vakuum Erwartungswerte von Produkten von Feldoperatoren zu betrachten. Diese definieren die Feldtheorie schon vollständig.

Wir werden also Funktionen**) betrachten

$$\langle A(x_1) \dots A(x_{n+1}) \rangle_0 = F(\xi_1, \dots, \xi_n) \quad (1)$$

wobei $\xi_k = x_k - x_{k+1}$ gesetzt ist. Dabei ist mit $A(x_k)$ ein Skalarfeld bezeichnet. Es ist aber nicht vorausgesetzt, dass alle in (1) vorkommenden Felder untereinander gleich sind.

Nach Voraussetzung (Postulat 1) gilt für jede Lorentztransformation $A \in L_+^\uparrow$

$$F(A\xi_1, \dots, A\xi_n) = F(\xi_1, \dots, \xi_n). \quad (2)$$

Weiter folgt aus Postulat 2, dass $F(\xi_1, \dots, \xi_n)$ Randwert einer analytischen Funktion $F(\zeta_1, \dots, \zeta_n)$ ist. Diese ist regulär in dem Gebiet \mathfrak{R}_n , das aus den Punkten mit $Im[\zeta_k] \in V_+$ besteht. V_+ bedeutet dabei den (offenen) Vorkegel.

Der Satz von BARGMANN, HALL und WIGHTMAN⁴⁾ sagt nun aus, dass dann $F(\zeta_1, \dots, \zeta_n)$ in einem grösseren Gebiet regulär und be-

*) Insbesondere folgt aus dieser Äquivalenz, dass die Annahmen 1 und 2 zusammen mit den üblichen lokalen Vertauschungsrelationen (Verschwinden des Kommutators resp. Antikommutators der Felder in raumartig gelegenen Punkten bei richtiger Zuordnung von Spin und Statistik) die CTP-Invarianz zur Folge hat.

**) Es handelt sich dabei eigentlich um temperierte Distributionen.

züglich einer grösseren Gruppe invariant ist. $F(\zeta_1, \dots, \zeta_n)$ besitzt nämlich eine eindeutige analytische Fortsetzung in das erweiterte Gebiet \mathfrak{R}'_n , das aus allen Punkten $(\zeta'_1, \dots, \zeta'_n)$ besteht, die sich durch *komplexe* Lorentztransformationen A der Determinanten $+1$ aus Punkten des ursprünglichen Gebietes \mathfrak{R}_n erhalten lassen:

$$\zeta'_i = A\zeta_i, (\zeta_1, \dots, \zeta_n) \in \mathfrak{R}_n.$$

Die so definierte Funktion ist weiterhin invariant bezüglich der komplexen Lorentzgruppe $L_+(C)$ der Determinanten $+1$:

$$F(A\zeta_1, \dots, A\zeta_n) = F(\zeta_1, \dots, \zeta_n), A \in L_+(C). \quad (3)$$

Nun enthält aber $L_+(C)$ offenbar die Transformation $\zeta'_i = -\zeta_i$. Es ist demnach in (3) der folgende Spezialfall enthalten:

$$F(-\zeta_1, \dots, -\zeta_n) = F(\zeta_1, \dots, \zeta_n) \quad (\zeta_1, \dots, \zeta_n) \in \mathfrak{R}'_n. \quad (4)$$

Währenddem \mathfrak{R}_n keine reellen Punkte enthält*), enthält \mathfrak{R}'_n solche, wie man leicht auf Grund der folgenden Gleichung erkennt

$$\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Der transformierte Vektor hat offenbar einen Imaginärteil aus V_+ , die Transformation gehört $L_+(C)$ an und das Resultat ist ein reeller (raumartiger Vektor). Wir wollen die reellen Punkte in \mathfrak{R}'_n mit $(\varrho_1, \dots, \varrho_n)$ bezeichnen. Für diese gilt gemäss (4)

$$F(-\varrho_1, \dots, -\varrho_n) = F(\varrho_1, \dots, \varrho_n). \quad (6)$$

Andererseits behauptet das CTP-Theorem

$$\langle A(-x_1) \dots A(-x_{n+1}) \rangle_0 = \langle A(x_{n+1}) \dots A(x_1) \rangle_0 \quad (7)$$

oder

$$F(-\xi_1, \dots, -\xi_n) = \langle A(x_{n+1}) \dots A(x_1) \rangle_0 \quad (8)$$

und dies für beliebige reelle (ξ_1, \dots, ξ_n) also insbesondere für die reellen Punkte $(\varrho_1, \dots, \varrho_n)$ in \mathfrak{R}' . Durch Vergleich von (6) und (8) folgt der

Satz 1: Eine notwendige Bedingung für die Gültigkeit des CTP-Theorems lautet

$$\langle A(x_1) \dots A(x_{n+1}) \rangle_0 = \langle A(x_{n+1}) \dots A(x_1) \rangle_0 \quad (9)$$

*) Die Randpunkte gehören nicht zu \mathfrak{R}_n , denn dort steht die Regularität von $F(\zeta_1, \dots, \zeta_n)$ nicht fest.

für alle reellen Punkte $(\varrho_1, \dots, \varrho_n) = (x_1 - x_2, \dots, x_n - x_{n+1})$ in \mathfrak{R}'_n .

Von diesem Satz gilt aber auch eine verschärfte Umkehrung:

Satz 2: Falls (9) in einer reellen Umgebung⁵⁾ eines Punktes $(\varrho_1, \dots, \varrho_n) \in \mathfrak{R}'_n$ gilt, dann folgt daraus das OTP-Theorem, d. h. es folgt (7) für beliebiges reelles (ξ_1, \dots, ξ_n) .

Beweis: Da \mathfrak{R}'_n offen ist, gehört mit jedem Punkt auch eine komplexe (und eine reelle) Umgebung zu \mathfrak{R}'_n .

Bis auf weiteres betrachten wir nur Punkte in \mathfrak{R}'_n , die der im Satz erwähnten Umgebung angehören. Das bezieht sich auch auf die Punkte $(x_1 \dots x_{n+1})$ die mit den betrachteten $(\varrho_1, \dots, \varrho_n)$ und den Gleichungen $\varrho_k = x_k - x_{k+1}$ verträglich sind. Die zu (9) konjugiert-komplexe Gleichung lautet

$$\langle A(x_1) \dots A(x_{n+1}) \rangle_0^* = \langle A^+(x_1) \dots A^+(x_{n+1}) \rangle_0 \quad (10)$$

wobei A^+ das zu A adjungierte Feld ist.

$$G(\xi_1, \dots, \xi_n) = \langle A^+(x_1) \dots A^+(x_{n+1}) \rangle_0 \quad (11)$$

(hier sind die $(x_1 \dots x_{n+1})$ ausnahmsweise beliebige reelle Vektoren) hat natürlich Eigenschaften, die denen von $F(\xi_1, \dots, \xi_n)$ analog sind. Die zu (6) konjugiert komplexe Gleichung und die Gleichungen (10) und (11) implizieren also

$$F^*(-\zeta_1^*, \dots, -\zeta_n^*) = G(\zeta_1, \dots, \zeta_n) \quad (12)$$

für $(\zeta_1, \dots, \zeta_n) = (\varrho_1, \dots, \varrho_n)$ in unserer Umgebung. Die Gleichung (12) lässt sich aber analytisch in ganz \mathfrak{R}'_n fortsetzen, und zwar gilt: falls $(\zeta_1, \dots, \zeta_n) \in \mathfrak{R}_n$, dann auch $(-\zeta_1^*, \dots, -\zeta_n^*) \in \mathfrak{R}_n$. (12) stellt also eine Relation zwischen Funktionswerten in \mathfrak{R}_n selbst dar. Das erlaubt uns nun in \mathfrak{R}_n wieder zu den reellen Randpunkten, d. h. zu unseren ursprünglichen Variablen (ξ_1, \dots, ξ_n) überzugehen (vgl. (1)). Damit hat man

$$F^*(-\xi_1, \dots, -\xi_n) = G(\xi_1, \dots, \xi_n) \quad (13)$$

oder

$$\langle A(-x_1) \dots A(-x_{n+1}) \rangle_0^* = \langle A^+(x_1) \dots A^+(x_{n+1}) \rangle_0 \quad (14)$$

woraus durch Übergang zum Konjugiertkomplexen die Gleichung (7) folgt.

Was uns jetzt noch verbleibt, ist

1. das Aufsuchen aller reellen Punkte in \mathfrak{R}'_n ,
2. der Nachweis, dass ohne Zusatzannahmen nicht geschlossen werden kann, dass (9) auch noch für andere als die erwähnten Punkte gilt.

Das soll im nächsten Paragraphen geschehen.

§ 3. Die reellen Punkte des \mathfrak{R}'_n .

Wir bezeichnen mit \mathfrak{R} das Gebiet \mathfrak{R}_1 . Ein Vektor ζ ist also in \mathfrak{R} falls $\text{Im}[\zeta] \in V_+$. Die Frage, die sich dann stellt, lautet: welches sind die reellen Vektoren in $\Lambda\mathfrak{R}$ wobei $\Lambda \in L_+(C)$. In der Tat müssen unsere reellen Vektoren $\varrho_1, \varrho_2, \dots, \varrho_n$ bei passender Wahl von Λ alle in $\Lambda\mathfrak{R}$ liegen.

Es scheint nun zweckmässiger, zu der wohlbekannten Darstellung der $L_+(C)$ überzugehen, indem man jedem Vektor ζ eine Matrix X zuordnet:

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \zeta_0 + \zeta_3 & \zeta_1 - i\zeta_2 \\ \zeta_1 + i\zeta_2 & \zeta_0 - \zeta_3 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Im folgenden wird zwischen X und ζ nicht unterschieden, wir werden also z. B. sagen $X \in \mathfrak{R}$ falls das zugeordnete $\zeta \in \mathfrak{R}$. Jedes $\Lambda \in L_+(C)$ stellt sich dann dar durch

$$Y = A X B \quad (2)$$

wobei A und B 2×2 Matrizen der Determinanten $+1$ sind und umgekehrt. Reelle Lorentztransformationen aus L_+^\uparrow erhält man, falls $B = A^*$ gewählt wird. Für reelle Vektoren gilt $Y^* = Y$. \mathfrak{R} ist invariant gegenüber den Transformationen L_+^\uparrow . Wir fragen nun: welches sind bei gegebenen A und B und für $X \in \mathfrak{R}$ die hermiteschen Y . Dabei interessiert uns die Orientierung von Y nicht, wir können also von Y zu $C^* Y C$ übergehen. Wählt man $C = B^{-1}$, dann nimmt (2) die Form

$$Y = A' X \quad (3)$$

an. Schliesslich kann man noch die Invarianz von \mathfrak{R} ausnützen, und statt X in (3) $D X D^*$ setzen, dann entsteht:

$$D^{-1} Y D^{*-1} = Y' = D^{-1} A D X. \quad (4)$$

Durch passende Wahl von D bringt man A auf Normalform, und es bleiben nur noch die folgenden Fälle*):

$$Y = \begin{pmatrix} \pm 1 & 1 \\ 0 & \pm 1 \end{pmatrix} X \text{ und } Y = \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda^{-1} \end{pmatrix} X. \quad (5)$$

Der erste Fall liefert für unsere Zwecke nichts von Interesse und wir beschränken uns daher auf den zweiten. Setzt man (1) ein, dann bedeutet die Hermitizität von Y , dass λx_{11} und $\lambda^{-1} x_{22}$ reell sein

*) Die eben durchgeführte Transformation wurde von BARGMANN et al. zu anderem Zwecke eingeführt.

müssen und dass weiter $\lambda x_{12} = (\lambda^{-1} x_{12})^*$ ist. Mit $\lambda = \exp(i\varphi + v)$ ist dann der allgemeinste Ansatz für X der folgende:

$$\begin{aligned} x_{11} &= \pm T e^u e^{-i\varphi} & x_{12} &= Q e^{-v} e^{i\varphi} \\ x_{21} &= Q e^v e^{-i\varphi} & x_{22} &= T e^{-u} e^{i\varphi} \end{aligned} \quad (6)$$

wobei

$$\begin{aligned} y_{11} &= \pm T e^{(u+v)} & y_{12} &= Q e^{i(\varphi+\psi)} \\ y_{21} &= Q e^{-i(\varphi+\psi)} & y_{22} &= T e^{-(u+v)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Mit (1):

$$\begin{aligned} \zeta_0 &= T \left[\begin{pmatrix} \text{Ch } u \\ -\text{Sh } u \end{pmatrix} \cos \varphi + i \begin{pmatrix} -\text{Sh } u \\ \text{Ch } u \end{pmatrix} \sin \varphi \right] \\ \zeta_3 &= T \left[\begin{pmatrix} \text{Sh } u \\ -\text{Ch } u \end{pmatrix} \cos \varphi - i \begin{pmatrix} \text{Ch } u \\ -\text{Sh } u \end{pmatrix} \sin \varphi \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Es soll aber $\zeta \varepsilon \Re$ und das impliziert $(\text{Im } \zeta_0)^2 - (\text{Im } \zeta_3)^2 > 0$, was nur bei der unteren Alternative erfüllbar ist. Es ist also für x_{11} und y_{11} in (6) und (7) das untere Vorzeichen zu wählen.

Nun setze man $Y = \begin{pmatrix} \eta_0 + i\eta_3 & \eta_1 - i\eta_2 \\ \eta_1 + i\eta_2 & \eta_0 - i\eta_3 \end{pmatrix}$, woraus mit (6) und (7) folgt:

$$\begin{aligned} \zeta_0 &= T(-\text{Sh } u \cos \varphi + i \text{Ch } u \sin \varphi) \\ \zeta_1 &= Q(-\text{Ch } v \cos \psi - i \text{Sh } v \sin \psi) \\ \zeta_2 &= Q(-\text{Ch } v \sin \psi - i \text{Sh } v \cos \psi) \\ \zeta_3 &= T(-\text{Ch } u \cos \varphi + i \text{Sh } u \sin \varphi) \end{aligned} \quad (9)$$

und

$$\begin{aligned} \eta_0 &= -T \text{Sh } (u + v) & \eta_1 &= Q \cos (\varphi + \psi) \\ \eta_3 &= -T \text{Ch } (u + v) & \eta_2 &= -Q \sin (\varphi + \psi). \end{aligned} \quad (10)$$

$\zeta \varepsilon \Re$ besagt jetzt

$$T \text{Ch } u \sin \varphi > 0 \quad \text{oder} \quad T \sin \varphi > 0 \quad (11)$$

und

$$T^2 \sin^2 \varphi - Q^2 \text{Sh}^2 v > 0. \quad (12)$$

u und ψ sind also beliebig variabel, dasselbe gilt für $\alpha = -(\varphi + \psi)$ und $w = u + v$. Da es in (11) keine Einschränkung ist $\pi < \varphi < 2\pi$ anzunehmen, haben wir damit die folgende Darstellung:

$$\begin{aligned} \eta_0 &= |T| \text{Sh } w & \eta_1 &= Q \cos \alpha \\ \eta_3 &= |T| \text{Ch } w & \eta_2 &= Q \sin \alpha \end{aligned} \quad T^2 > \frac{\text{Sh}^2 v}{\sin^2 \varphi} Q^2. \quad (13)$$

Nach unseren Vorbetrachtungen erhalten wir den folgenden

Hilfssatz: Notwendig und hinreichend dafür, dass ein Punkt $(\varrho_1, \dots, \varrho_n)$ in \Re'_n liegt, ist die Bedingung, dass für die Kompo-

nen $(\varrho_k)_0$ und $(\varrho_k)_3$ nach passender reeller Lorentztransformation aus L_+ gilt

$$(\varrho_k)_3 > |(\varrho_k)_0|. \quad (14)$$

Beweis: Falls (14) gilt, gibt es T_k , W_k , Q_k und α_k so, dass

$$\begin{aligned} (\varrho_k)_0 &= |T_k| \operatorname{Sh} w_k & (\varrho_k)_1 &= Q_k \cos \alpha_k \\ (\varrho_k)_3 &= |T_k| \operatorname{Ch} w_k & (\varrho_k)_2 &= Q_k \sin \alpha_k \end{aligned} \quad (15)$$

wobei $|T_k| \geq |T| > 0$. Es lässt sich dann ein v und ein φ so bestimmen, dass die letzte Gleichung (13) für alle T_k und Q_k erfüllt ist. Zu $\lambda = \exp(i\varphi + v)$ gehört eine Lorentztransformation A der Form (5). Die Vektoren $\varrho_1, \dots, \varrho_n$ liegen also alle in $A\mathfrak{R}$ und das bedeutet $(\varrho_1, \dots, \varrho_n) \in \mathfrak{R}'_n$ gemäss der Definition von \mathfrak{R}'_n im Satz von BARGMANN et al.

Willkommener ist uns die invariante Bedingung, die der folgende Satz gibt

Satz 3: Der Punkt $(\varrho_1, \dots, \varrho_n)$ liegt genau dann in \mathfrak{R}'_n falls der konvexe Körper

$$\xi = \sum_{k=1}^n \lambda_k \varrho_k, \lambda_k \geq 0, \sum_{k=1}^n \lambda_k = 1$$

aus lauter raumartigen Vektoren besteht.

Beweis: Die Notwendigkeit folgt aus (14). Es bleibt zu zeigen, dass die Bedingung auch hinreicht. Dazu betrachten wir den Kegel

$$\mathfrak{K}: \xi = \sum_{k=1}^n \lambda_k \varrho_k, \lambda_k \geq 0$$

durch den konvexen Körper. Dieser Kegel ist selbst konvex und enthält nur raumartige Vektoren. Er hat also mit dem Vorkegel V_+ und mit dem Nachkegel V_- nur deren Spitze gemein. Dann gibt es aber eine Stützebene an V_+ , die mit V_+ eine Erzeugende gemein hat und die \mathfrak{K} und V_+ separiert. Diese laute $\alpha_v \xi^v = 0$. Dasselbe gilt für V_- und die entsprechende Stützebene heisse $\beta_v \xi^v = 0$. Da $\alpha_v \xi^v = 0$ V_+ und V_- separiert, also V_- und \mathfrak{K} nicht separiert, müssen α und β linear unabhängig sein. α und β sind Nullvektoren und die durch sie erzeugte Ebene enthält zeitartige Vektoren. Da weiter

$$(\alpha \beta) = \alpha_0 \beta_0 - \sum_{s=1}^3 \alpha_s \beta_s < 0$$

gibt es ein Koordinatensystem in welchem $\alpha = (1, 1, 0, 0)$ und $\beta = (-1, 1, 0, 0)$ ist. In diesem Koordinatensystem gilt offenbar

$$(\varrho_k)_0 + (\varrho_k)_3 > 0 \quad \text{und} \quad -(\varrho_k)_0 + (\varrho_k)_3 > 0 \quad \text{also (14).}$$

Schliesslich bleibt noch zu zeigen, dass ohne Zusatzannahmen eine analytische Fortsetzung von $F(\zeta_1, \dots, \zeta_n)$ zu reellen Punkten ausserhalb des Gebietes \mathfrak{R}'_n unmöglich ist. Ausserhalb dieses Gebietes braucht also, vom Standpunkt unserer Untersuchung aus, (2.6) nicht mehr zu gelten und (2.9) lässt sich nicht verschärfen. Um das zu zeigen, genügt es, eine bezüglich L^\uparrow invariante und in \mathfrak{R}_n reguläre Funktion anzugeben, die an einem beliebig vorgegebenen, reellen Punkt (ξ_1, \dots, ξ_n) ausserhalb \mathfrak{R}'_n eine Singularität besitzt. Nach Satz 3 hat ein solcher Punkt die Eigenschaft, dass sich nicht negative λ_i bestimmen lassen, für die $\xi = \sum \lambda_i \xi_i$ zeitartig wird. Wir bestimmen die λ_i etwa so, dass $\xi^2 = \xi_0^2 - \tilde{\xi}^2 = 1$ wird. Nun behaupten wir, dass $[(\sum \lambda_i \zeta_i)^2 - 1]^{-1}$ die gewünschte Eigenschaft hat. Die Funktion wird sicher an der vorgegebenen Stelle singular (dass die Singularität ein Pol ist, ist natürlich irrelevant). Die Funktion ist lorentzinvariant. Sie ist aber in \mathfrak{R}_n regulär. Um das zu sehen beachte man, dass \mathfrak{R} selbst ein konvexer Kegel ist. Falls $(\zeta_1, \dots, \zeta_n) \in \mathfrak{R}_n$, dann $\zeta_k \in \mathfrak{R}$ und $\zeta = \sum \lambda_i \zeta_i \in \mathfrak{R}$. Falls aber $\zeta \in \mathfrak{R}$, dann ist ζ^2 nie reell positiv. Daraus folgt, dass $(\sum \lambda_i \zeta_i)^2 \neq 1$ für $(\zeta_1, \dots, \zeta_n) \in \mathfrak{R}_n$.

Literatur.

- ¹⁾ G. LÜDERS, Kong. Danske Videnskabernes Selskab, Mat.-fys. Medd. **28**, No. 5 (1954). Vergleiche auch J. SCHWINGER, Phys. Rev. **82**, 914 (1951).
- ²⁾ W. PAULI, „Niels Bohr and the Development of Physics“, London 1955, p. 30.
- ³⁾ Phys. Rev. **101**, 860 (1956).
- ⁴⁾ D. HALL und A. WIGHTMAN, Kong. Danske Vid. Selsk. Mat.-fys. Medd., im Druck. Ich danke Herrn A. WIGHTMAN für die Zustellung dieser Arbeit vor der Publikation.
- ⁵⁾ Für die Begriffe aus der Funktionentheorie von mehreren komplexen Variablen vgl. S. BOCHNER und W. T. MARTIN, Several Complex Variables, Princeton Press (1948).

Limite non-relativiste d'une équation de Bethe-Salpeter^{*)**})

par G. Wanders.

Institut de Physique de l'Université, Genève (Suisse).

(5. VI. 1957.)

Summary. A bound state of two scalar particles with mass m is described relativistically by a wave function $\Phi(x_1, x_2)$, which is a solution of a Bethe-Salpeter equation. WICK and CUTKOSKY were able to discuss the "ladder approximation" of this equation quite completely, in the special case of scalar photons as binding particles. This article presents an extension of their results to the case of a binding due to scalar mesons, with nonvanishing mass μ . The wave function of an S -state has a two-parameter integral representation, the Bethe-Salpeter equation being equivalent to an integral equation for the weight function of this representation. In spite of the intricate structure of this equation, it is possible to investigate its nonrelativistic, or static limit, where the bound particles become infinitely heavy ($m \rightarrow \infty$). In this limit, the set of eigenvalues of the Bethe-Salpeter equation corresponding to the value $\kappa = 0$ of the new quantum number κ is identical with the spectrum of the Schroedinger equation with a Yukawa potential. These results are the natural generalization of those obtained by WICK and CUTKOSKY. Moreover, the limit of the wave function $\Phi(x_1, x_2)$ is identical, in the plane $t_1 = t_2 = t$ with the corresponding ordinary Schroedinger wave function.

1. Introduction.

Les bases d'une description relativiste des états liés ont été formulées en premier par BETHE et SALPETER¹⁾ et GELL-MAN et Low²⁾. Un état lié de deux particules est décrit par une amplitude $\Phi(x_1, x_2)$, qui est l'élément de matrice entre le vecteur d'état $|\alpha\rangle$ du système considéré et le vide $|0\rangle$ d'un produit chronologique:

$$\Phi(x_1, x_2) = \langle 0 | T[\Psi_1(x_1), \Psi_2(x_2)] | \alpha \rangle. \quad (1.1)$$

$\Psi_1(x)$ et $\Psi_2(x)$ étant les opérateurs des champs quantifiés associés aux particules liées. Opérateurs et vecteurs d'état sont exprimés en représentation de HEISENBERG (x_1 et x_2 sont deux points de

^{*)} Recherche subventionnée par la Commission Suisse de l'Energie Atomique (C.S.A.).

^{**) Ce travail constitue une thèse présentée à l'Université de Lausanne, le 28 mai 1957, pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences. Un rapport préliminaire a été publié dans Phys. Rev. **104**, 1782 (1956).}

l'espace-temps: $x_i = (\vec{x}_i, t_i)$). L'amplitude $\Phi(x_1, x_2)$ est solution d'une équation intégrale homogène, dite *équation de BETHE-SALPETER*:

$$\Phi(x_1, x_2) = \int (dx_3)^4 \dots (dx_6)^4 D_1'^c(x_1 - x_3) D_2'^c(x_2 - x_4) \\ I(x_3, x_4; x_5, x_6) \Phi(x_5, x_6). \quad (1.2)$$

$D_1'^c$ et $D_2'^c$ sont les propagateurs effectifs, invariants et causaux des particules liées, I est un noyau, également invariant et causal, caractérisant leur interaction.

Il n'existe aucun modèle de théorie relativiste pour lequel on connaisse une expression fermée de ce noyau d'interaction. Il est toujours défini par une série de puissances d'une constante de couplage, que l'on ne sait pas sommer et dont la convergence est d'ailleurs douteuse. On est donc contraint, dans toute discussion concrète de (1.2), de remplacer I par un ou plusieurs termes de son développement. Du point de vue théorique, il est alors bon de chercher à ne pas faire d'autres approximations, c'est-à-dire de discuter *rigoureusement* l'équation (1.2) avec une forme *approchée* du noyau d'interaction, afin d'établir les propriétés exactes d'un certain type d'interaction relativiste. Les premières recherches positives dans ce sens sont dues à GOLDSTEIN³⁾ et à WICK⁴⁾ et CUTKOSKY⁵⁾.

Ces derniers auteurs discutent essentiellement le cas d'une théorie purement scalaire, où les particules liées sont des particules de spin 0 et de masse m , que nous appellerons «nucléons», et où la liaison est due à des «mésons» de spin 0 et de masse μ , couplés scalairement avec les nucléons. Ils considèrent la *ladder approximation* de l'équation de BETHE-SALPETER correspondante, dans laquelle I est remplacé par le premier terme de son développement:

$$I(x_3, x_4; x_5, x_6) = -(2\pi)^{-4} \frac{i\lambda}{\pi^2} \delta(x_3 - x_5) \delta(x_4 - x_6) D_\mu^c(x_5 - x_6), \quad (1.3a)$$

et les propagateurs effectifs sont remplacés par les propagateurs des particules libres:

$$D_1'^c(x) = D_2'^c(x) \longrightarrow D_m^c(x)^*. \quad (1.3b)$$

On voit, d'après (1.1), que si l'état lié est un état-propre de l'énergie et de l'impulsion, correspondant au quadrivecteur-propre $P = (\vec{P}, E)$, l'amplitude $\Phi(x_1, x_2)$ a la forme:

$$\Phi(x_1, x_2) = \varphi(x) e^{i(P, X)^{**}}; \quad X = \frac{1}{2}(x_1 + x_2), \quad x = x_1 - x_2. \quad (1.4)$$

*) On a: $D_m^c(x) = (2\pi)^{-4} \int (dp)^4 (p^2 + m^2 - i\varepsilon)^{-1} \exp[i(p, x)]$. $\varepsilon > 0$, arbitrairement petit, assure la causalité du propagateur.

**) Nous utilisons la métrique indéfinie (1, 1, 1, -1); le produit scalaire (a, b) de deux quadrivecteurs a et b vaut donc: $(a, b) = a_\alpha b^\alpha = (\vec{a}, \vec{b}) - a_4 b_4$.

En particulier, si nous choisissons comme référentiel le système de repos de l'état lié, il vient: $P = (0, E)$ avec $E = 2m - B$, $B > 0$ étant l'énergie de liaison.

(1.2) et (1.3) donnent alors une équation pour $\varphi(x)$ qui s'écrit, dans l'espace de Fourier:

$$\varphi(p) = \lambda F^{-1}(p) \mathfrak{I} \varphi(p) \quad (1.5)$$

avec:

$$\varphi(x) = (2\pi)^{-2} \int (dp)^4 \varphi(p) e^{i(p, x)}, \quad (1.6)$$

$$F(p) = \left[\left(\frac{1}{2} P + p \right)^2 + m^2 \right] \left[\left(\frac{1}{2} P - p \right)^2 + m^2 \right] \quad (1.7)$$

et:

$$\mathfrak{I} \varphi(p) = -\frac{i}{\pi^2} \int (dk)^4 [(p-k)^2 + \mu^2]^{-1} \varphi(k). \quad (1.8)$$

Dans ces équations, nous avons écrit m^2 et μ^2 pour $m^2 - i\varepsilon$ et $\mu^2 - i\varepsilon$.

A l'aide d'une méthode de prolongement analytique, Wick⁴⁾ a pu prouver que l'équation (1.5) possède un système complet de solutions. De plus, Wick⁴⁾ et Cutkosky⁵⁾ ont montré que dans le cas $\mu = 0$ (couplage par *photons scalaires*), les solutions de (1.5) possèdent des représentations intégrales à un paramètre (voir équation (3.5) du présent travail), l'équation de Bethe-Salpeter étant équivalente à un système d'équations intégrales en les fonctions-poids de ces représentations. Les résultats essentiels de la discussion de ce système sont:

a) les valeurs propres λ^*) sont caractérisées par *quatre nombres quantiques*, les nombres quantiques usuels n , l et m , et un nouveau nombre quantique κ ($\kappa = 0, 1, 2, \dots$).

b) Dans la limite non-relativiste ($B \rightarrow 0$), les valeurs-propres $\lambda_{0,n,l,m}$ correspondant à $\kappa = 0$ sont *identiques* à celles que donne l'équation de Schroedinger (spectre de Balmer). Il semble d'autre part établi ⁴⁾⁵⁾⁷⁾ que les valeurs-propres correspondant à $\kappa \geq 1$ convergent toutes vers une même valeur finie dans la limite $B \rightarrow 0$.

Le but du présent travail est de montrer que des résultats analogues sont valables dans le cas général $\mu \neq 0$. Nous ne considérons que les états S ($l = m = 0$), pour lesquels la fonction $\varphi(p)$ est à symétrie sphérique dans l'espace tridimensionnel du vecteur \vec{p} ($p = (\vec{p}, \omega)$): $\varphi(p) = \varphi(|\vec{p}|, \omega)$, ce qui simplifie notablement les calculs sans restreindre l'intérêt des résultats. Nous montrons au § 2 que

*) L'énergie de liaison B intervenant de manière compliquée dans l'équation de Bethe-Salpeter, il convient de considérer B comme fixé et λ comme paramètre variable dont il s'agit de trouver les valeurs-propres.

toute amplitude $\varphi(p)$, décrivant un état S , possède une représentation intégrale (2.1) à *deux paramètres* et que l'équation de Bethe-Salpeter (1.5) est équivalente à une équation intégrale en la fonction-poids $g(u, M^2)$ de cette représentation, (2.18). Le problème de Bethe-Salpeter est ainsi réduit à la discussion de cette équation.

Le fait que (2.18) est équivalente, dans la limite $\mu = 0$, au système de Wick et Cutkosky (voir § 3), montre que les valeurs-propres du problème général sont aussi caractérisées par deux nombres quantiques: le nombre quantique radial n et le nouveau nombre quantique z . Il semble ainsi que l'apparition d'un nouveau nombre quantique soit une caractéristique générale de la «ladder approximation» de l'équation de Bethe-Salpeter.

La complexité de l'équation intégrale (2.18) est telle qu'il ne semble guère possible d'en trouver des solutions, même approchées, pour des valeurs arbitraires des paramètres qui y interviennent. D'autre part, il ne nous a pas été possible de construire une équation simple, que l'on sait résoudre, et qui possède les caractéristiques essentielles de l'équation étudiée, de telle sorte qu'elle puisse en servir de modèle.

Toutefois, un certain changement de variable (2.21) donne à l'équation intégrale une forme (2.23) telle qu'il devient possible d'en discuter la limite non-relativiste, ou statique (limite dans laquelle les nucléons deviennent infiniment lourds, $m \rightarrow \infty$, l'énergie de liaison tend vers zéro, $B \rightarrow 0$, de telle façon que (mB) reste fini). En particulier, on peut construire une équation intégrale à une variable (4.24) exprimant le problème-limite pour une classe «régulière» de fonctions-propres, correspondant à $z = 0$. (Voir § 4 et § 5.) D'autre part, il est possible de transformer l'équation de Schroedinger avec potentiel de Yukawa en une forme équivalente qui se trouve être *identique* à (4.24) (§ 6). Nous avons ainsi établi qu'une classe de valeurs-propres de l'équation de Bethe-Salpeter est identique, dans la limite non-relativiste, au spectre de valeurs-propres de l'équation de Schroedinger correspondante.

Ceci prouve que pour la classe correspondante de fonctions-propres, le potentiel de Yukawa est équivalent, dans la limite statique, à l'interaction relativiste de la «ladder approximation». Ce résultat confirme les conclusions de certains arguments qualitatifs, dans lesquels on néglige les effets de retard contenus dans l'interaction relativiste¹⁾, et qui ont servi de point de départ pour une méthode de résolution approximative du problème de Bethe-Salpeter⁸⁾.

La forme que nous avons donné au problème de Bethe-Salpeter permet aussi, en principe, une détermination approchée des correc-

tions relativistes aux valeurs propres, basée sur un développement de la fonction-poids $g(u, z)$, solution de (2.23), autour d'une solution de l'équation-limite (4.24). Cependant, cela nécessite des calculs laborieux, et le caractère académique d'un modèle purement scalaire restreint l'intérêt du résultat. Aussi n'avons-nous pas cherché à traiter ce problème.

Le théorème d'existence des solutions de l'équation de Bethe-Salpeter dans le cas de nucléons de spin $1/2$ n'ayant pu être établi⁴⁾, une étude minutieuse de la structure mathématique du problème est nécessaire⁹⁾, avant qu'on puisse tenter d'étendre à ce cas les méthodes utilisées ici.

2. La représentation intégrale.

Nous nous proposons de démontrer qu'une solution $\varphi(p)$ à symétrie sphérique (état S) de l'équation de Bethe-Salpeter (1.5) possède la représentation intégrale suivante:

$$\varphi(p) = \int_{-1}^{+1} d\bar{u} \int_0^{\infty} d\bar{M}^2 g(\bar{u}, \bar{M}^2) [p^2 + \bar{u}(p, P) + \bar{M}^2 + \varrho^2]^{-3} \quad (2.1)$$

avec $\varrho^2 = m^2 - \frac{1}{4}E^2 > 0$.

Pour le prouver, nous introduisons (2.1) dans l'équation de Bethe-Salpeter (1.5) et montrons que cette équation est identiquement vérifiée si la fonction-poids $g(u, M^2)$ satisfait une certaine équation intégrale. La méthode adoptée consiste à transformer, après substitution, le second membre de (1.5) jusqu'à obtenir une expression de même structure que le second membre de (2.1). Au cours de ces transformations, nous faisons un usage répété des représentations de Feynman:

$$\begin{aligned} a^{-(n+1)} b^{-(m+1)} &= \frac{(n+m+1)!}{n! m!} \int_0^1 dx \frac{x^n (1-x)^m}{[ax + b(1-x)]^{n+m+2}} \\ &= \frac{(n+m+1)!}{n! m!} 2 \int_{-1}^{+1} dy \frac{(1+y)^n (1-y)^m}{[(a+b) + (a-b)y]^{n+m+2}}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Ainsi, avec $a = k^2 + \bar{u}(k, P) + \bar{M}^2 + \varrho^2$, $b = (k-p)^2 + \mu^2$, $n = 2$, $m = 0$, (2.2) donne:

$$\begin{aligned} \Im \varphi(p) &= -\frac{3i}{\pi^2} \int_{-1}^{+1} d\bar{u} \int_0^{\infty} d\bar{M}^2 g(\bar{u}, \bar{M}^2) \int_0^1 dx \int (dk)^4 \\ &\quad x^2 [k'^2 + x(1-x)Q(p)]^{-4} \end{aligned} \quad (2.3)$$

avec:

$$Q(p) = p^2 + \bar{u}(p, P) + \frac{1}{1-x} (\bar{M}^2 + \varrho^2 + \eta^2 \bar{u}^2) + \frac{1}{x} \mu^2 - \eta^2 \bar{u}^2 \quad (2.4)$$

et:

$$k' = k + x \bar{u} \frac{1}{2} P - (1-x)p. \quad (2.5)$$

On a posé en (2.4) $\eta^2 = 1/4 B^2$. Après le changement de variables $k \rightarrow k'$, l'intégration sur k' en (2.3) est aisée et donne*):

$$\Im \varphi(p) = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} d\bar{u} \int_0^\infty d\bar{M}^2 g(\bar{u}, \bar{M}^2) \int_0^1 dx [(1-x)Q(p)]^{-2}. \quad (2.6)$$

Il reste à multiplier $\Im \varphi(p)$ par $F^{-1}(p)$. On transforme d'abord $F^{-1}(p)$ à l'aide de (2.2):

$$F^{-1}(p) = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} dy [p^2 + y(p, P) + \varrho^2]^{-2}, \quad (2.7)$$

et l'on rend compact les dénominateurs de $F^{-1}(p)$ et de $\Im \varphi(p)$ au moyen d'une dernière transformation de Feynman (2.2). On obtient:

$$F^{-1}(p) \Im \varphi(p) = \frac{3}{2} \int_{-1}^{+1} d\bar{u} \int_0^\infty d\bar{M}^2 g(\bar{u}, \bar{M}^2) \int_0^1 dx \int_0^1 dz \int_{-1}^{+1} dy \frac{z(1-z)}{(1-x)^2} \cdot \\ [p^2 + u(p, P) + M^2 + \varrho^2]^{-4}, \quad (2.8)$$

avec:

$$u = \bar{u}z + y(1-z) \quad \text{et} \quad M^2 = zD(\bar{u}, \bar{M}^2, x); \\ D(\bar{u}, \bar{M}^2, x) = \frac{1}{1-x} \bar{M}^2 + \frac{1}{x} \mu^2 + \frac{x}{1-x} (\varrho^2 + \eta^2 \bar{u}^2) \quad (2.9)$$

Il convient maintenant d'effectuer une suite de changements de variables tels que u et M^2 deviennent variables d'intégration. Un premier changement de variable élimine y au profit de u . Après permutation de l'ordre des intégrations sur u et z , les limites d'intégration pour u deviennent -1 et $+1$, alors que l'intégrale en z s'étend à l'intervalle $(0, R(u, \bar{u}))$, avec:

$$R(u, \bar{u}) = \frac{1 \mp u}{1 \mp \bar{u}} \quad \text{pour} \quad u \gtrless \bar{u}. \quad (2.10)$$

*) On a de façon générale:

$$\int (dk)^4 (k^2 + A)^{-n} = i\pi^2 [(n-1)(n-2)]^{-1} A^{-n+2},$$

pour $n \geq 3$.

Un second changement de variable éliminant z au profit de M^2 donne :

$$F^{-1}(p) \Im \varphi(p) = \frac{3}{2} \int_{-1}^{+1} d\bar{u} \int_0^{\infty} d\bar{M}^2 g(\bar{u}, \bar{M}^2) \int_{-1}^{+1} du \int_0^1 dx \int_0^{M_1^2} dM^2 M^2 \\ [(1-x) D(\bar{u}, \bar{M}^2, x)]^{-2} [p^2 + u(p, P) + M^2 + \varrho^2]^{-4} \quad (2.11)$$

où la limite d'intégration M_1^2 est donnée par :

$$M_1^2(\bar{u}, \bar{M}^2, u, x) = D(\bar{u}, \bar{M}^2, x) R(u, \bar{u}) \quad (2.12)$$

Avant de permuter l'ordre des intégrations sur M^2 et x , il est commode d'écrire l'intégrale sur M^2 comme une différence de deux intégrales :

$$\int_0^{M_1^2} dM^2 \dots = \int_0^{\infty} dM^2 \dots - \int_{M_1^2}^{\infty} dM^2 \dots$$

Après avoir effectué la permutation indiquée, on obtient :

$$F^{-1}(p) \Im \varphi(p) = \frac{3}{2} \int_{-1}^{+1} d\bar{u} \int_0^{\infty} d\bar{M}^2 g(\bar{u}, \bar{M}^2) \int_{-1}^{+1} du \left\{ \int_0^{\infty} dM^2 (M^2 L_1(\bar{u}, \bar{M}^2) - \right. \\ \left. - \Theta(M^2 - M_2^2) M^2 L_2(u, M^2; \bar{u}, \bar{M}^2)) [p^2 + u(p, P) + M^2 + \varrho^2]^{-4} \right\}. \quad (2.13)$$

Les noyaux L_1 et L_2 sont définis par :

$$L_i = \int_{a_i}^{b_i} dx [(1-x) D(\bar{u}, \bar{M}^2, x)]^{-2} \quad (2.14)$$

avec :

$$a_1 = 0, \quad b_1 = 1, \quad (2.15a)$$

a_2 et b_2 étant les deux racines de l'équation en x :

$$M_1^2(\bar{u}, \bar{M}^2, u, x) = M^2 \quad (2.15b)$$

$M_2^2(\bar{u}, \bar{M}^2, u)$ est le minimum de $M_1^2(\bar{u}, \bar{M}^2, u, x)$ par rapport à x (valeur de M^2 pour laquelle $a_2 = b_2$). $\Theta(z)$ est la fonction-seuil usuelle : $\Theta(z) = 0$ pour $z < 0$ et $\Theta(z) = 1$ pour $z > 0$.

On donne à (2.13) la structure de (2.1) en deux étapes, qui ont pour but : 1°, d'abaisser la puissance du dénominateur de 4 à 3, et, 2°, de placer les intégrales sur u et M^2 à gauche de celles sur \bar{u} et \bar{M}^2 . La première étape se réalise par une intégration par parties sur

M^2 . Les parties intégrées sont nulles (celle du second terme parce que $L_2(u, M^2; \bar{u}, \bar{M}^2) = 0$). Il reste:

$$F^{-1}(p) \Im \varphi(p) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 d\bar{u} \int_0^\infty d\bar{M}^2 g(u, M^2) \int_{-1}^1 du \int_0^\infty dM^2 \times \\ \times \left(L_1(\bar{u}, \bar{M}^2) - \Theta(M^2 - M_0^2) \frac{\partial}{\partial M^2} (M^2 L_2(u, M^2; \bar{u}, \bar{M}^2)) \right) \times \\ \times [p^2 + u(p, P + M^2 + q^2)^{-3}. \quad (2.16)$$

Après permutation de l'ordre des intégrations sur (u, M^2) et (\bar{u}, \bar{M}^2) , on obtient une expression de la forme:

$$F^{-1}(p) \Im \varphi(p) = \int_{-1}^{+1} du \int_0^\infty dM^2 \Im[u, M^2, g(\quad)] [p^2 + u(p, P) + M^2 + q^2]^{-3}. \quad (2.17)$$

(2.17) est de même structure que (2.1) et l'on voit que l'équation de Bethe-Salpeter (1.5) est vérifiée si:

$$g(u, M^2) = \lambda \Im[u, M^2, g(\quad)] \equiv \\ = \frac{\lambda}{2} \int_{-1}^{+1} d\bar{u} \int_0^\infty d\bar{M}^2 L_1(\bar{u}, \bar{M}^2) g(\bar{u}, \bar{M}^2) - \\ - \frac{\lambda}{2} \Theta(M^2 - M_0^2) \int \int_{\mathfrak{D}(\bar{u}, \bar{M}^2)} du d\bar{M}^2 \frac{\partial}{\partial M^2} (M^2 L_2(u, M^2; \bar{u}, \bar{M}^2)) g(\bar{u}, \bar{M}^2), \quad (2.18)$$

où:

$$M_0^2(u) = \chi^2(1 - |u|) \\ \chi^2 = \frac{\eta^2}{m^2} \left[\mu^2 + q \mu \frac{1}{\eta} \sqrt{4m^2 - \mu^2} \right] \quad (2.19)$$

et $\mathfrak{D}(\bar{u}, \bar{M}^2)$ est un domaine d'intégration du plan (\bar{u}, \bar{M}^2) défini par:

$$0 \leq \bar{M}^2 \leq \left[\left(M^2 - \frac{1}{R(u, \bar{u})} + q^2 + \eta^2 \bar{u}^2 \right)^{\frac{1}{2}} - \mu \right]^2 - (q^2 + \eta^2 \bar{u}^2). \quad (2.20)$$

Ainsi, le problème de Bethe-Salpeter (1.5) pour des solutions $\varphi(p)$ à symétrie sphérique est réduit à l'équation intégrale (2.18) pour la fonction-poids $g(u, M^2)$.

La forme de $M_0^2(u)$, (2.19), suggère de substituer à la variable M^2 la variable z ($g(u, M^2) \rightarrow g(u, z)$) définie par:

$$M^2 = z(1 - |u|) \quad (2.21)$$

L'efficacité de ce changement de variable se confirmera par la suite; c'est essentiellement grâce à lui que la discussion de la limite non-relativiste est pratiquement possible. Pour conclure ce paragraphe, nous reformulons le problème en termes de la variable z .

Les solutions à symétrie sphérique de l'équation de Bethe-Salpeter (1.5) possèdent la représentation :

$$\varphi(p) = \int_{-1}^{+1} d u \int_0^{\infty} d z g(u, z) (1 - |u|) [p^2 + u(p, P) + z(1 - |u|) + \varrho^2]^{-3} \quad (2.22)$$

$g(u, z)$ étant solution de l'équation intégrale :

$$g(u, z) = \frac{\lambda}{2} \left\{ \int_{-1}^{+1} d \bar{u} \int_0^{\infty} d \bar{z} K_1(\bar{u}, \bar{z}) g(\bar{u}, \bar{z}) - \right. \\ \left. - \Theta(z - \chi^2) \int_{\mathfrak{D}(\bar{u}, \bar{z})} d \bar{u} d \bar{z} g(\bar{u}, \bar{z}) K_2(u, z; \bar{u}, \bar{z}) \right\} \quad (2.23)$$

avec :

$$K_i = (1 - |\bar{u}|) \frac{\partial}{\partial z} \left(z L_i(u, z(1 - |u|); \bar{u}, \bar{z}(1 - |\bar{u}|)) \right). \quad (2.24)$$

Le domaine $\mathfrak{D}(\bar{u}, \bar{z})$ du plan (\bar{u}, \bar{z}) est défini par :

$$0 \leq z \leq \zeta(u, z; \bar{u})$$

$$\zeta(u, z; \bar{u}) = \frac{1}{1 - |\bar{u}|} \left[\left(z \frac{1 - |u|}{R(u, \bar{u})} + \varrho^2 + \eta^2 \bar{u}^2 \right)^{\frac{1}{2}} - \mu \right]^2 - (\varrho^2 + \eta^2 \bar{u}^2). \quad (2.25)$$

3. Discussion de l'équation intégrale (2.23).

Un point important a été omis au § 2; il s'agit, en effet, de savoir si toutes les solutions à symétrie sphérique de l'équation de Bethe-Salpeter peuvent être représentées selon (2.1), ou, en d'autres termes, si l'ensemble des solutions de l'équation intégrale (2.18) conduit à l'ensemble complet des fonctions $\varphi(p)$ décrivant un état S . Pour prouver ce résultat, il suffit de montrer qu'il est valable pour une valeur particulière des paramètres η , ϱ et μ apparaissant dans l'équation (2.18). Nous choisissons le cas $\mu = 0$ (couplage par photons scalaires), qui est celui traité par Wick et Cutkosky. Il faut alors montrer que l'équation (2.18) définit un ensemble de fonctions $\varphi(p)$ identique à l'ensemble complet obtenu par Cutkosky⁵).

Lorsque $\mu = 0$, on a $\chi^2 = 0$ (voir (2.19)), et l'intégration sur x en (2.14) est élémentaire et donne :

$$L_1(\bar{u}, \bar{M}^2) = \frac{\partial}{\partial \bar{M}^2} ((M^2 L_2(u, M^2; \bar{u}, \bar{M}^2) = [\bar{M}^2 (\bar{M}^2 + \varrho^2 + \eta^2 \bar{u}^2)]^{-1}. \quad (3.1)$$

(2.18) devient ainsi*) :

$$g(u, M^2) = \frac{\lambda}{2} \int_{-1}^{+1} d \bar{u} \int_{\bar{M}^2 1/R}^{\infty} d \bar{M}^2 L_1(\bar{u}, \bar{M}^2) g(\bar{u}, \bar{M}^2). \quad (3.2)$$

*) Il se trouve que pour cette discussion particulière, il est plus commode d'utiliser la version (2.1) — (2.18) plutôt que la version équivalente (2.22) — (2.23) du problème général.

Nous montrons dans l'Appendice A que les solutions de (3.2) ont la forme :

$$g_n(u, M^2) = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{2}{(n-k+1)!} g_n^k(u) \delta^{(n-1-k)}(M^2), \quad (3.3)$$

les fonctions $g_n^k(u)$ étant solutions du système d'équations intégrales :

$$g_n^k(u) = \frac{\lambda}{2} \sum_{k'=0}^k \frac{(n-k+1)! (n-k'-1)!}{(n-k'+1)! (n-k-1)!} \frac{1}{(n-k)} \int_{-1}^{+1} d\bar{u} [R(u, \bar{u})]^{n-k} [\varrho^2 + \eta^2 \bar{u}^2]^{-k+k'-1} g_n^{k'}(u). \quad (3.4)$$

Introduisant (3.3) dans (2.1), on obtient :

$$\varphi_n(p) = \sum_{k=0}^{n-1} \int_{-1}^{+1} du g_n^k(u) [p^2 + u(p, P) - \varrho^2]^{-n-k-2}. \quad (3.5)$$

Or, la représentation intégrale (3.5) et le système (3.4) définissant les fonctions-poids sont *identiques*, aux notations près, à la représentation (12) et au système (14) de CUTKOSKY⁵⁾ pour $l = m = 0$. CUTKOSKY ayant montré que l'ensemble des fonctions $\varphi(p)$ ainsi défini est complet, nous sommes assuré que (2.1) et (2.18) (ou (2.22) et (2.23)) donnent toutes les solutions de l'équation de Bethe-Salpeter à symétrie sphérique dans le cas général $\mu \neq 0$.

En examinant les noyaux L_1 et L_2 pour u petit, il est possible de voir comment les solutions $g(u, M^2)$ tendent «continûment» vers la forme singulière (3.3) lorsque μ tend vers zéro. Nous n'avons toutefois pas étudié ce point en détail.

Nous passons maintenant à un examen de la structure générale de l'équation intégrale, dans sa version (2.23). Remarquons d'abord que, K_1 étant indépendant de u et de z , le premier terme du second membre est une constante. Si cette constante est non nulle, on peut normer $g(u, z)$ de telle sorte qu'elle soit égale à un. On peut alors reformuler le problème (2.23) comme suit :

$$g(u, z) - 1 = \frac{\lambda}{2} \Theta(z - z^2) \int \int_{\mathfrak{D}(\bar{u}, \bar{z})} d\bar{u} d\bar{z} K_2(u, z; \bar{u}, \bar{z}) g(\bar{u}, \bar{z}) \quad (3.6)$$

$$1 = \frac{\lambda}{2} \int_{-1}^{+1} du \int_0^\infty dz K_1(u, z) g(u, z) \quad (3.7)$$

(3.6) est une équation inhomogène qui possède une solution $g(u, z, \lambda)$ pour toute valeur de λ . Introduisant cette solution dans (3.7), on obtient une équation transcendante en λ dont les racines sont les valeurs-propres du problème. Ceci suggère une méthode approximative de détermination des valeurs-propres qui consisterait dans l'introduction en (3.7) d'une solution approchée de (3.6). Cependant, la complexité du noyau K_2 et du domaine \mathfrak{D} rend pratiquement impossible la construction d'une telle solution, dont on soit sûr qu'elle ne diffère pas trop de la solution exacte.

De façon générale, la formulation (3.6)–(3.7) n'a de sens que pour les solutions $g(u, z)$ symétriques en u . K_1 étant en effet symétrique en u , le second membre de (3.7) est nul pour les solutions $g(u, z)$ impaires en u . Dans la suite, nous supposons toujours avoir affaire à une solution $g(u, z)$ symétrique ($g(u, z) = g(-u, z)$). Du fait de la fonction $\Theta(z - \chi^2)$ apparaissant dans le second membre de (3.6), une telle solution est une constante pour $z \leq \chi^2$.

Afin d'étudier le comportement de $g(u, z)$ pour $z > \chi^2$, nous cherchons comment le second membre de (3.6) dépend de u . u apparaît dans K_2 par l'intermédiaire des limites d'intégration a_2 et b_2 en (2.14), définies par (2.15 b). Cette équation s'écrit, en termes des variables z et \bar{z} :

$$-\frac{1}{1-x} \bar{z} (1 - |\bar{u}|) + \frac{1}{x} \mu^2 + \frac{x}{1-x} (\varrho^2 + \eta^2 \bar{u}^2) = z \frac{1 - |u|}{R(u, \bar{u})}. \quad (3.8)$$

Cette équation montre que K_2 dépend de u uniquement par l'intermédiaire de l'expression en u et \bar{u} :

$$F(u, \bar{u}) = \frac{1 - |u|}{R(u, \bar{u})} \quad (3.9)$$

et (2.25) montre qu'il en est de même pour le domaine $\mathfrak{D}(\bar{u}, \bar{z})$. Supposons $u > 0$, alors:

$$F(u, \bar{u}) = \begin{cases} 1 - \bar{u} & \text{si } \bar{u} < u \\ \frac{1-u}{1+\bar{u}} (1+\bar{u}) & \text{si } \bar{u} > u, \end{cases}$$

c'est-à-dire: $F(u, \bar{u})$ est indépendante de u si $\bar{u} < u$. Il s'ensuit que si $\mathfrak{D}(\bar{u}, \bar{z})$ est tel que l'intégration dans le plan (\bar{u}, \bar{z}) s'étend à des valeurs de \bar{u} toutes inférieures à u , le second membre de (3.6) ne dépend pas de u ; autrement dit, $g(u, z)$ est indépendante de u . Par raison de symétrie, un résultat analogue est valable pour $u < 0$; $F(u, \bar{u}) = 1 + \bar{u}$, indépendante de u pour $\bar{u} > u$, et $g(u, z)$ indépendante de u si l'intégration s'étend à des valeurs de \bar{u} toutes

supérieures à u . Il s'agit donc de déterminer s'il existe des valeurs de u et de z telles que le domaine $\mathfrak{D}(\bar{u}, \bar{z})$ correspondant ait la propriété énoncée plus haut. Nous démontrons dans l'Appendice B que de telles valeurs existent effectivement, caractérisées par :

$$\begin{aligned} \chi^2 \leq z \leq \chi^2 \frac{1+|u|}{1-|u|}, \text{ pour } u \leq u_0 & \quad \frac{\chi^2(\chi^2 - \mu^2)}{4\eta^2\mu^2 - \chi^4}, \\ \chi^2 \leq z \leq \frac{1}{1-|u|} [\mu^2 + 2\mu(\varrho^2 + \eta^2 u^2)^{\frac{1}{2}}], \text{ pour } u > u_0. \end{aligned} \quad (3.10)$$

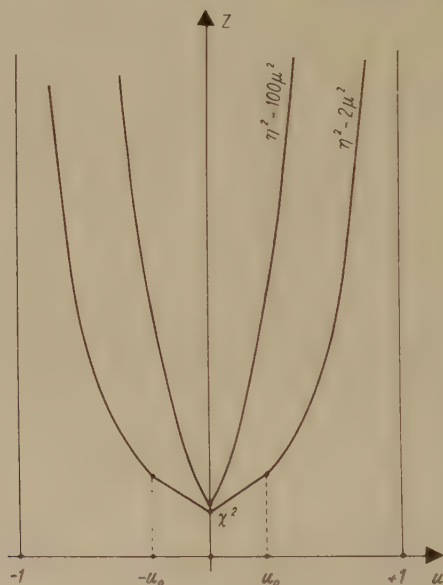


Fig. 1.

Courbes-limites du domaine d'indépendance \mathfrak{I} lorsque $\varrho^2 = 1,4\mu^2$ et dans les cas : $\eta^2 = 2\mu^2$, et $100\mu^2$.

Ainsi, dans le domaine \mathfrak{I} du plan (u, z) défini par (3.10), $g(u, z)$ est une fonction de z seulement (fig. 1). Nous nommons par conséquent \mathfrak{I} «domaine d'indépendance», et nous pouvons introduire la décomposition :

$$\begin{aligned} g(u, z) &= f(z) + h(u, z) \\ \text{avec : } h(u, z) &= 0 \text{ lorsque } (u, z) \in \mathfrak{I}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

4. La limite non-relativiste.

Nous nous proposons maintenant d'étudier la *limite non-relativiste* de l'équation intégrale (2.23). Il s'agit de la limite dans laquelle la masse m des nucléons devient arbitrairement grande ($m \rightarrow \infty$).

Nous pourrions donc aussi désigner cette limite par *limite statique*. Dans ce cas $\varrho^2 = m^2 - 1/4 E^2 \rightarrow mB$. Or, l'on sait que (mB) représente, dans le traitement de Schroedinger, l'inverse du carré du rayon de l'état lié*). Comme nous désirons étudier un système lié d'extension finie, il faut que B tende simultanément vers zéro ($B \rightarrow 0$), de telle sorte que (mB) reste fini. En termes des paramètres η , μ et ϱ , la limite non-relativiste correspond donc à un η devenant arbitrairement grand ($\eta \rightarrow \infty$), μ et ϱ restant finis, arbitraires.

Examinons la forme que prend, dans cette limite, le domaine d'indépendance \mathfrak{I} défini par (3.10). La définition (2.19) de χ^2 montre que lorsque $\eta \rightarrow \infty$,

$$\chi^2 \longrightarrow \mu^2 + 2\mu\varrho, \quad (4.1)$$

de telle sorte qu'en (3.10), $u_0 \rightarrow 0$. D'autre part, la limite supérieure pour z , lorsque $u > u_0$, devient, pour η suffisamment grand, une fonction rapidement croissante de u . Il s'ensuit que si l'on définit le domaine \mathfrak{I} par l'inégalité: $|u| \geq u_1(z)$, la borne $u_1(z)$ **) tend vers zéro pour toute valeur finie de z :

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} u_1(z) = 0. \quad (4.2)$$

Ainsi, le domaine d'indépendance \mathfrak{I} s'étend, à la limite, à toute la bande du plan (u, z) définie par: $|u| \leq 1$, $z \geq \mu^2 + 2\mu\varrho$, à l'exclusion du segment infini ($\mu^2 + 2\mu\varrho, \infty$) de l'axe Oz (fig. 1). Cela signifie que la fonction $g(u, z)$ est, dans la limite $\eta \rightarrow \infty$, indépendante de u , mises à part d'éventuelles singularités en $u = 0$, c'est-à-dire, elle prend la forme:

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} g(u, z) = f_0(z) + \sum_{k=0}^N h_k(z) \delta^{(2k)}(u). \quad (4.3)$$

Il est maintenant plausible d'admettre l'existence d'une classe de fonctions-propres $g(u, z)$ de (2.23) (contenant en particulier la fonction-propre de l'état fondamental) dont la limite ne présente pas de singularités en $u = 0$ ***). Avec la décomposition (3.11), ces solutions sont donc caractérisées par:

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} g(u, z) = f_0(z) = \lim_{\eta \rightarrow \infty} f(z); \quad \lim_{\eta \rightarrow \infty} h(u, z) = 0. \quad (4.4)$$

*) On peut montrer d'ailleurs qu'une fonction $\varphi(x)$ dont la transformée de Fourier a la forme (2.22) (ou (2.1), se comporte asymptotiquement, dans le plan $t = 0$, comme $1/r \exp(-\varrho r)$. Ainsi ϱ peut être interprété en toute généralité comme inverse du rayon de l'état lié.

**) La détermination de $u_1(z)$ à partir de (3.10) constitue un problème élémentaire, on obtient toutefois une expression très compliquée que nous n'indiquons pas, car elle n'intervient pas dans la suite. Elle permet de vérifier (4.2).

***) Il semble que les solutions caractérisées par un N fixe dans (4.3) correspondent à une valeur définie de $\kappa: \kappa = 2N$.

Pour cette classe de fonctions-propres, la discussion de la limite non-relativiste se réduit donc à la recherche et à l'étude d'une équation intégrale définissant la fonction-limite $f_0(z)$. Si la fonction $g(u, z)$ tend vers sa limite $f_0(z)$ de façon suffisamment régulière, l'on présume que l'équation en $f_0(z)$ s'obtient en substituant dans (2.23) $f_0(z)$ à $g(u, z)$, et en passant à la limite $\eta \rightarrow \infty$. Ces conjectures sont confirmées par le théorème suivant, qui constitue un résultat central de ce travail.

Théorème. Les relations (4.4) sont valables pour les solutions de (2.23) qui sont bornées dans tout le domaine de définition ($-1 \leq u \leq +1, 0 \leq z < \infty$) et pour toute valeur de η , et pour lesquelles la limite de $\lambda\pi/\eta$ est finie. L'équation intégrale pour les fonctions-limites $f_0(z)$ correspondantes s'obtient de la façon suivante; après avoir remplacé dans (2.23) $g(u, z)$ par $f_0(z)$, on effectue les intégrations sur \bar{u} dans le second membre, puis on passe à la limite $\eta \rightarrow \infty$.

Nous appellerons *classe régulière* la classe des fonctions-propres vérifiant les conditions de ce théorème.

Renvoyant la démonstration du théorème au paragraphe suivant, nous terminons le présent paragraphe par l'établissement de l'équation intégrale pour $f_0(z)$. D'après la règle énoncée plus haut, cette équation a la forme suivante:

$$f_0(z) = \sigma \left[\int_0^\infty d\bar{z} G_1(\bar{z}) f_0(\bar{z}) - \right. \\ \left. - \Theta(z - \mu^2 - 2\mu\rho) \int_0^{\zeta_1(z)} d\bar{z} G_2(z, \bar{z}) f_0(\bar{z}) \right]. \quad (4.5)$$

$\zeta_1(z)$ est la cote du sommet de la limite du domaine $\mathfrak{D}(\bar{u}, \bar{z})$, c'est donc la limite du maximum de $\zeta(u, z, \bar{u})$ (cf. (2.25)) par rapport à \bar{u} (on voit sans peine que ce maximum est indépendant de u):

$$\zeta_1(z) = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \text{Max}_u \zeta(u, z, \bar{u}) = \zeta(u, z, 0) = [(z + \rho^2)^{\frac{1}{2}} - \mu]^2 - \rho^2 \quad (4.6)$$

D'après le théorème, les noyaux G_1 et G_2 sont définis par:

$$G_1(z) = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \left[\frac{\eta}{2\pi} \int_{-1}^1 d\bar{u} K_1(\bar{u}, \bar{z}) \right] \equiv \lim_{\eta \rightarrow \infty} G_1(\bar{z}, \eta) \quad (4.7)$$

$$G_2(z, \bar{z}) = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \left[\frac{\eta}{2\pi} \int_{\Delta \bar{u}} d\bar{u} K_2(u, z; \bar{u}, \bar{z}) \right] \equiv \lim_{\eta \rightarrow \infty} G_2(u, z, \bar{z}, \eta). \quad (4.8)$$

En (4.8), $\Delta \bar{u}$ représente l'intervalle (ou éventuellement les intervalles) que le domaine $\mathfrak{D}(\bar{u}, \bar{z})$ intercepte sur la droite de cote z

(fig. 2). Les limites de ces intervalles sont donc solutions de l'équation en \bar{u} :

$$\zeta(u, z, \bar{u}) = \bar{z}, \quad |\bar{u}| \leq 1. \quad (4.9)$$

Les facteurs η apparaissant dans (4.7) et (4.8) sont nécessaires, comme nous le verrons plus loin, pour que les limites envisagées soient finies. Conformément à la règle de construction de (4.5) on a alors:

$$\sigma = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \sigma(\eta); \quad \sigma(\eta) = \frac{\lambda\pi}{\eta}. \quad (4.10)$$

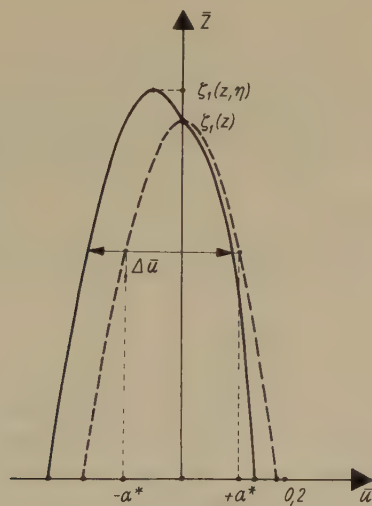


Fig. 2.

Domaines d'intégration \mathfrak{D} (trait plein) et \mathfrak{D}^* (pointillé) lorsque (u, z) se trouve dans le domaine d'indépendance \mathfrak{I} , dans le cas $\varrho^2 = 1/4 \mu^2$, $\eta^2 = 100 \mu^2$ et $z = 5 \mu^2$.

Il se trouve que les noyaux G_1 et G_2 peuvent être évalués exactement sans trop de difficultés.

Calcul de $G_1(\bar{z})$. En vertu de (4.7), (2.24), (2.14) et (2.8), on a:

avec:

$$G_1(\bar{z}, \eta) = \int_0^1 dx \int_{-1}^{+1} d\bar{u} N(\bar{z}, \bar{u}, x) \quad (4.11)$$

avec

$$N(\bar{z}, \bar{u}, x) = \frac{\eta}{2\pi} (1 - |\bar{u}|) x^2 [\bar{z} x (1 - |\bar{u}|) + \mu^2 (1 - x) + (\varrho^2 + \eta^2 \bar{u}^2) x^2]^{-2}.$$

Pour η suffisamment grand, le dénominateur de N est une fonction rapidement croissante de \bar{u} , de telle sorte que seules de petites valeurs de \bar{u} donnent une contribution sensible à $G_1(\bar{z}, \eta)$. Il s'ensuit

que l'on peut négliger u dans $(1 - |\bar{u}|)$ sans altérer la limite de $G_1(\bar{z}, \eta)$ pour $\eta \rightarrow \infty$. L'intégration sur \bar{u} donne alors:

$$G_1(z, \eta) \cong \frac{1}{2\pi} \int_0^1 dx \left[\frac{x^2 \eta}{X(X + \eta^2 x^2)} + \frac{x}{X^{3/2}} \operatorname{tg}^{-1} \frac{x \eta}{X^{1/2}} \right] \quad (4.12)$$

avec: $X = \mu^2 + (\bar{z} - \mu^2)x + \varrho^2 x^2$. Après transformation du second terme par intégration par parties, il vient:

$$G_1(\bar{z}, \eta) \cong -\frac{1}{\pi} \frac{\bar{z} + \mu^2}{q(\bar{z} + \varrho^2)^{1/2}} \operatorname{tg}^{-1} \frac{\eta}{(\bar{z} + \varrho^2)^{1/2}} + \frac{1}{\pi} \frac{1}{q} 4\mu^2 \eta \int_0^1 dx \frac{1}{X + \eta^2 x^2}, \quad (4.13)$$

où: $q = 4\varrho^2 \mu^2 - (\bar{z} - \mu^2)^2$. Il est aisé d'effectuer l'intégrale restante et de passer à la limite $\eta \rightarrow \infty$. On trouve:

$$G_1(\bar{z}) - \lim_{\eta \rightarrow \infty} G_1(\bar{z}, \eta) = \frac{1}{2} (z + \varrho^2)^{-\frac{1}{2}} \{[(z - \varrho^2)^{\frac{1}{2}} - \mu]^2 - \varrho^2\}^{-1} \quad (4.14)$$

Calcul de $G_2(z, \bar{z})$. (4.8), (2.24), (2.14) et (2.8) donnent:

$$G_2(u, z, \bar{z}, \eta) = \int_{\bar{u}} d\bar{u} \frac{\partial}{\partial z} \left[z \int_{\bar{a}_1}^{\bar{b}_2} dx N(\bar{z}, u, x) \right] \quad (4.15)$$

Les intervalles \bar{u} étant définis par (4.9) et les limites a_2 et b_2 par (2.15b). Comme nous le montrons au § 5, la limite de $G_2(u, z, \bar{z}, \eta)$ est indépendante de u ; il est donc permis de choisir (u, z) dans le domaine d'indépendance \mathfrak{J} , avec, par exemple, $u > 0$, de telle sorte que $G_2(u, z, \bar{z}, \eta)$ soit d'emblée indépendant de u . Dans ces conditions (4.9) s'écrit:

$$z(1 - u) + \mu^2 - 2\mu(z(1 - u) + \varrho^2 + \eta^2 u^2)^{\frac{1}{2}} = \bar{z}(1 - u). \quad (4.16)$$

Pour η suffisamment grand, la racine carrée est une fonction rapidement croissante de u , de telle sorte que les solutions de cette équation en \bar{u} sont très petites. L'intégration sur \bar{u} en (4.15) s'étend donc à de petites valeurs, et l'on obtient une limite $G_2(z, \bar{z})$ correcte si l'on néglige systématiquement \bar{u} par rapport à 1. Les solutions approchées de (4.16) sont alors:

$$\bar{u} = \pm \alpha^* = \pm \frac{1}{2\mu\eta} [(z - \bar{z} + \mu^2)^2 - 4\mu^2(z + \varrho^2)]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.17)$$

D'autre part, (2.15) devient:

$$x\bar{z} + (1 - x)\mu^2 + x^2(\varrho^2 + \eta^2 \bar{u}^2) = z x(1 - x), \quad (4.18)$$

) Ces solutions définissent un domaine $\mathfrak{D}^(\bar{u}, \bar{z})$, représenté avec $\mathfrak{D}(\bar{u}, \bar{z})$ dans la figure 2.

dont les solutions sont :

$$\left. \begin{matrix} b_2^* \\ a_2^* \end{matrix} \right\} \frac{1}{2} (z + \varrho^2 + \eta^2 \bar{u}^2)^{-1} (z - \bar{z} + \mu^2 \pm 2\mu\eta(\alpha^{*2} - \bar{u}^2)^{\frac{1}{2}}). \quad (4.19)$$

Comme $a_2^* = b_2^*$ lorsque $u = \alpha^*$, on peut écrire :

$$G_2(z, \bar{z}, \eta) \cong \frac{\partial}{\partial z} \left[z \int_{-\alpha^*}^{+\alpha^*} d\bar{u} \int_{a_2^*}^{b_2^*} dx N^*(\bar{z}, \bar{u}, x) \right], \quad (4.20)$$

avec :

$$N^*(\bar{z}, \bar{u}, x) = \frac{\eta}{2\pi} x^2 [\bar{z}x + \mu^2(1-x) + (\varrho^2 + \eta^2 \bar{u}^2)x^2]^{-2}.$$

Après avoir permuté l'ordre des intégrations sur \bar{u} et x , on peut évaluer cette intégrale en utilisant la technique employée pour G_1 , et l'on trouve un résultat indépendant de η^* , de telle sorte que l'on a directement la limite $G_2(z, \bar{z})$:

$$G_2(z, \bar{z}) = \frac{\partial}{\partial z} \left[z \left(G_1(\bar{z}) - \frac{1}{2z(\bar{z} + \varrho^2)^{1/2}} \right) \right]. \quad (4.21)$$

Effectuant la dérivée, nous obtenons le résultat remarquable :

$$G_2(z, \bar{z}) = G_1(\bar{z}) = G(\bar{z}) \quad (4.22)$$

qui montre, en particulier que $G_2(z, \bar{z})$ est en fait indépendant de z . L'équation (4.5) devient ainsi :

$$f_0(z) = \sigma \left[\int_0^\infty d\bar{z} G(\bar{z}) f_0(\bar{z}) - \Theta(z - \mu^2 - 2\mu\varrho) \int_0^{\xi_1(z)} d\bar{z} G(\bar{z}) f_0(\bar{z}) \right]. \quad (4.24)$$

En résumé, nous avons établi dans ce paragraphe que la limite non-relativiste du problème de Bethe-Salpeter est exprimée, pour la classe régulière de fonctions-propres, caractérisées par (4.4), par l'équation intégrale (4.24). Nous montrerons au § 6 que cette équation intégrale est équivalente au problème de Schroedinger.

5. Démonstration du théorème.

Nous donnons maintenant une démonstration du théorème énoncé au paragraphe précédent. Nous commençons par récrire l'équation (2.23) en utilisant la décomposition (3.11) et en désignant par $K_2(z; \bar{z}, \bar{u})$ la valeur prise par $K_2(u, z; \bar{u}, \bar{z})$ lorsque (u, z) se trouve dans le domaine d'indépendance \mathfrak{J} , par exemple : $u = 1$. D'autre part, nous désignons dès maintenant le domaine $\mathfrak{D}(\bar{u}, \bar{z})$ par $\mathfrak{D}(u, z)$,

*) Ce fait nous permettra d'utiliser, au § 5, le second membre de (4.20) comme représentation de $G_2(z, \bar{z})$.

indiquant par là les paramètres dont dépend ce domaine plutôt que le plan dans lequel il est défini. Nous utiliserons aussi le symbole $\mathfrak{D}(z)$ lorsque (u, z) est dans \mathfrak{J} . Alors:

$$f(z) = \frac{\lambda}{2} \left[\int_0^{\infty} d\bar{z} \int_{-1}^{+1} d\bar{u} K_1(\bar{u}, \bar{z}) (f(\bar{z}) + h(\bar{u}, \bar{z})) - \right. \\ \left. - \Theta(z - \chi^2) \int \int_{\mathfrak{D}(z)} d\bar{z} d\bar{u} K_2(z; \bar{u}, \bar{z}) (f(\bar{z}) + h(\bar{u}, \bar{z})) \right]. \quad (5.1)$$

$$h(u, z) = \frac{\lambda}{2} \Theta(z - \chi^2) \left[\int \int_{\mathfrak{D}(u, z)} d\bar{z} d\bar{u} K_2(u, z; \bar{u}, \bar{z}) ((f(\bar{z}) - h(\bar{u}, \bar{z})) - \right. \\ \left. - \int \int_{\mathfrak{D}(z)} d\bar{z} d\bar{u} K_2(z; \bar{u}, \bar{z}) (f(\bar{z}) - h(\bar{u}, \bar{z})) \right]. \quad (5.2)$$

Utilisant (4.7), (4.8) et (4.6), (5.1) peut être mise sous la forme:

$$f(z) = \frac{\lambda\pi}{\eta} \left[\int_0^{\infty} d\bar{z} (G_1(\bar{z}) f(\bar{z}) - \Theta(z - \mu^2 - 2\mu\rho) \int_0^{\zeta_1(z)} d\bar{z} (G_2(z, \bar{z}) f(\bar{z}) \right. \\ \left. + A + B(z) + C + D(z) \right], \quad (5.3)$$

$$\text{avec} \quad A = \int_0^{\infty} d\bar{z} (G_1(\bar{z}, \eta) - G_1(\bar{z})) f(z) \quad (5.4)$$

$$B(z) = -\Theta(z - \chi^2) \int_0^{\zeta_1(z, \eta)} d\bar{z} (G_2(z, \bar{z}, \eta) f(\bar{z}) + \\ + \Theta(z - \mu^2 - 2\mu\rho) \int_0^{\zeta_1(z)} d\bar{z} G_2(z, \bar{z}) f(\bar{z}) \quad (5.5)$$

$$C = \frac{\eta}{2\pi} \int_0^{\infty} d\bar{z} \int_{-1}^{+1} d\bar{u} K_1(\bar{u}, \bar{z}) h(\bar{u}, \bar{z}) \quad (5.6)$$

$$D(z) = -\frac{\eta}{2\pi} \Theta(z - \chi^2) \int \int_{\mathfrak{D}(z)} d\bar{z} d\bar{u} K_2(z; \bar{u}, \bar{z}) h(\bar{u}, \bar{z}) \quad (5.7)$$

En (5.5), $\zeta_1(z, \eta)$ est le maximum, indépendant de u , de $\zeta(u, z, \bar{u})$ par rapport à \bar{u} ($\lim_{\eta \rightarrow \infty} \zeta_1(z, \eta) = \zeta_1(z)$).

On voit maintenant que le théorème annoncé est vrai, si A , $B(z)$, C , $D(z)$ et $h(u, z)$, définie par (5.2), tendent vers zéro dans la limite où η devient infiniment grand, lorsque $f(z)$ et $h(u, z)$ sont bornées

dans tout le domaine de définition ($|u| \leq 1$, $0 \leq z < \infty$) et pour toute valeur de η . Nous le prouvons en montrant que dans ces conditions la valeur absolue de chacune des quantités A , $B(z)$, ... possède une borne supérieure dont la limite, lorsque η tend vers l'infini, est nulle.

a) *Borne supérieure pour $|A|$.* $f(z)$ étant bornée par hypothèse ($|f(z)| \leq \bar{f}$ pour $0 \leq z < \infty$), on a :

$$|A| \leq \bar{f} \int_0^\infty dz |G_1(z, \eta) - G_1(z)| \quad (5.8)$$

On vérifie sans difficulté que $G_1(z)$, donné par (4.14), peut être représenté par :

$$G_1(z) = 2 \int_0^1 dx \int_0^\infty du N^*(z, u, x) \quad (5.9)$$

Après introduction de (5.9) et (4.11) dans (5.8), on peut écrire :

$$|A| < \bar{f} \int_0^\infty dz \int_0^1 dx \left[\int_{-1}^{+1} du |N(z, u, x) - N^*(z, u, x)| + 2 \int_1^\infty du N^*(z, u, x) \right]. \quad (5.10)$$

On remplace $|N - N^*|$ par sa majorante $(N - N^* (1 - 2|u|))$ et l'on intègre sur z . On effectue une nouvelle majoration en remplaçant, dans les dénominateurs restant, $(\mu^2(1-x) + \varrho^2 x^2)$ par son minimum β^2 dans l'intervalle $(0,1)$ ($\beta^2 = \mu^2 (1 - \mu^2/2 \varrho^2)$ ou ϱ^2 , suivant que $\mu^2 \leq 2 \varrho^2$ ou $\mu^2 > 2 \varrho^2$). Il vient, après intégration sur u :

$$A < \bar{f} \frac{1}{\pi} \int_0^1 dx \left[\frac{1}{\eta x} \log \left(1 + \frac{\eta^2}{\beta^2} x^2 \right) + \frac{1}{\beta} \left(\frac{\pi}{2} - \operatorname{tg}^{-1} \frac{\eta x}{\beta} \right) \right]. \quad (5.11)$$

On trouve sans peine une majorante de cette intégrale, qui donne :

$$|A| < \bar{f} 0 \left(\frac{1}{\eta} \left(\log \frac{\eta}{\beta} \right)^2 \right). \quad (5.12)$$

La borne supérieure de $|A|$ ainsi obtenue tendant vers zéro lorsque η devient infiniment grand, on a :

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} A = 0. \quad (5.13)$$

b) *Borne supérieure pour $|C|$.* Si \bar{h} est une borne supérieure de $|h(u, z)|$, on a :

$$|C| \leq \bar{h} \int_0^\infty dz G_1(z, \eta) \quad (5.14)$$

compte tenu de (4.7). Avec la représentation (4.11) de $G_1(z, \eta)$, et en utilisant les mêmes procédés qu'auparavant, on obtient :

$$|C| < \bar{h} \frac{\eta}{\pi} \int_0^1 dx \int_0^1 du x [\beta^2 + \eta^2 u^2 x^2]^{-1} < \frac{1}{2\beta} \bar{h}. \quad (5.15)$$

Comme nous montrons sous e) que la borne \bar{h} tend vers zéro lorsque $\eta \rightarrow \infty$, on a :

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} C = 0 \quad (5.16)$$

c) *Borne supérieure pour $|B(z)|$.* Nous supposons que

$$z < \mu \eta \left(\frac{\mu}{\eta} \right)^\delta \quad \text{avec} \quad 0 < \delta < 1.$$

Le domaine d'intégration $\mathfrak{D}(z)$ prend alors la forme indiquée dans la fig. 2, et l'intégration sur \bar{z} s'étend à des valeurs inférieures à z ($\bar{z} \leq \zeta_1(z, \eta) < z$). La borne que nous obtiendrons pour $|B(z)|$ sera donc valable, η croissant, dans un intervalle de plus en plus étendu de la variable z : $0 \leq z < \mu \eta (\mu/\eta)^\delta \rightarrow \infty$.

Du fait des différentes limites d'intégration et des différents arguments des fonctions Θ apparaissant dans (5.5), $B(z)$ n'est pas, comme A , l'intégrale d'une différence de deux noyaux, multipliée par $f(\bar{z})$. Remarquant que $\chi^2 \leq \mu^2 + 2\mu\varrho$ et $\zeta_1(z, \eta) \geq \zeta_1(z)$, on est conduit à la décomposition suivante :

$$B(z) = B_1(z) + B_2(z) + B_3(z) \quad (5.17)$$

où $B_1(z)$ a une forme semblable à celle de A :

$$B_1(z) = \Theta(z - \mu^2 - 2\mu\varrho) \int_0^{\zeta_1(z)} d\bar{z} (G_2(z, \bar{z}, \eta) - G_2(z, z)) f(\bar{z}), \quad (5.18)$$

et :

$$B_2(z) = \Theta(z - \mu^2 - 2\mu\varrho) \int_{\zeta_1(z)}^{\zeta_1(z, \eta)} d\bar{z} G_2(z, \bar{z}, \eta) f(\bar{z}), \quad (5.19)$$

$$B_3(z) = \Theta(\mu^2 + 2\mu\varrho - z) \Theta(z - \chi^2) \int_0^{\zeta_1(z, \eta)} d\bar{z} G_2(z, \bar{z}, \eta) f(\bar{z}) \quad (5.20)$$

La dérivée par rapport à z intervenant dans la définition (4.15) de $G_2(z, \bar{z}, \eta)$ et la représentation (4.20) de $G_2(z, \bar{z})$ décomposent $B_1(z)$

en une somme de deux termes, $B'_1(z)$ et $B''_1(z)$, provenant, le premier de l'action de la dérivée sur le facteur z , le second de la dérivée de l'intégrale sur \bar{u} . On a pour $B'_1(z)$ l'inégalité suivante:

$$|B'_1(z)| \leq \bar{f} \int_0^{\zeta_1(z)} d\bar{z} \left| \int_{\mathfrak{S}} d\bar{u} dx N(\bar{z}, \bar{u}, x) - \int_{\mathfrak{S}^*} d\bar{u} dx N^*(\bar{z}, \bar{u}, x) \right| \quad (5.21)$$

\mathfrak{S} et \mathfrak{S}^* étant les domaines du plan (u, x) définis par:

$$\mathfrak{S} \longrightarrow \bar{u} \in \Delta \bar{u}, a_2 \leq x \leq b_2; \quad \mathfrak{S}^* \longrightarrow |\bar{u}| \leq \alpha^*, a_2^* \leq x \leq b_2^*,$$

ou encore, par les courbes-frontières \mathfrak{S} et \mathfrak{S}^* , d'équations:

$$\begin{aligned} \mathfrak{S} &\longrightarrow \Gamma(\bar{u}, x) \equiv \bar{z}(1-\bar{u})x + \mu^2(1-x) + (\varrho^2 + \eta^2 \bar{u}^2)x^2 \\ &\quad - z(1-\bar{u})x(1-x) = 0 \\ \mathfrak{S}^* &\longrightarrow \Gamma^*(\bar{u}, x) \equiv \Gamma(\bar{u}, x) + zx\bar{u} - zx(1-x)\bar{u} = 0. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Un examen de (5.22) montre que \mathfrak{S}^* est entièrement contenu dans \mathfrak{S} , ce qui permet d'écrire:

$$\begin{aligned} |B'_1(z)| &< \bar{f} \int_0^{\zeta_1(z)} d\bar{z} \bar{N}(\bar{z}) (S - S^*) + \\ &+ \bar{f} \int_0^{\zeta_1(z)} d\bar{z} \int_{\mathfrak{S}^*} d\bar{u} dx |N(\bar{z}, \bar{u}, x) - N^*(\bar{z}, \bar{u}, x)|, \end{aligned} \quad (5.23)$$

où S et S^* sont les surfaces des domaines \mathfrak{S} et \mathfrak{S}^* , et où $\bar{N}(\bar{z})$ est une majorante de $N(\bar{z}, \bar{u}, x)$ dans \mathfrak{S} . Une telle majorante a la forme:

$$N(z) = \eta N[z + \gamma^2]^{-2}, \quad (5.24)$$

N étant borné pour tout η , et $\gamma^2 = \mu(2\varrho - \mu)$ ou ϱ^2 suivant que $\varrho \geq \mu$ ou $\varrho < \mu$. On a, d'autre part:

$$S - S^* = \int_{\Delta \bar{u}} d\bar{u} [b_2(\bar{u}) - a_2(\bar{u})] - \int_{-\alpha^*}^{+\alpha^*} d\bar{u} [b_2^*(\bar{u}) - a_2^*(\bar{u})]. \quad (5.25)$$

Lorsque, comme c'est le cas ici, $\bar{z} \leq \zeta_1(z)$, $\Delta \bar{u}$ est formé d'un seul intervalle (voir fig. 2), de telle sorte qu'un certain changement de variable linéaire, $\bar{u} \rightarrow r + t\bar{u}$, transforme les limites d'intégration de la première intégrale en $-\alpha^*$ et $+\alpha^*$. Alors:

$$S - S^* = \int_{-\alpha^*}^{+\alpha^*} d\bar{u} [t(b_2(r + t\bar{u}) - a_2(r + t\bar{u}))] - [(b_2^*(\bar{u}) - a_2^*(\bar{u}))]. \quad (5.26)$$

Après remplacement des différentes fonctions intervenant dans cette intégrale par leur expressions, un calcul assez laborieux donne l'estimation suivante:

$$S - S^* < 0 \left(\frac{1}{\eta^{1+\delta_1}} \right) \quad (5.27)$$

δ_1 étant le minimum de $(3\delta - 2)$ et $\delta/2$: en choisissant $\delta > 2/3$, on a $\delta_1 > 0$ (ce choix est compatible avec la restriction $0 < \delta < 1$, introduite plus haut).

On obtient une majorante du second terme de (5.23) en remplaçant $\zeta_1(z)$ par ∞ et Ξ^* par le domaine $(0 < x < 1, -1 < \bar{u} < 1)$. L'expression ainsi obtenue est égale au premier terme de (5.10), dont une borne supérieure est déjà connue, (5.12). Ainsi, avec (5.24) et (5.27), on a:

$$|B_1''(z)| < f \left[0(1/\eta^{\delta_1}) + 0 \left(\frac{1}{\eta} (\log \frac{\eta}{\beta})^2 \right) \right] \text{ pour } z < \mu \eta \left(\frac{\eta}{\eta} \right)^{\delta}, \quad (5.28)$$

l'intégration sur \bar{z} dans le premier terme de (5.23) donnant une quantité bornée, inférieure à $1/\gamma^2$.

$B_1''(z)$ est définie par:

$$B_1''(z) = z \int \frac{\zeta_1(z)}{d\bar{z}} \frac{\partial}{\partial z} \left[\int_{\Xi} d\bar{u} dx N(\bar{z}, \bar{u}, x) - \int_{\Xi^*} d\bar{u} dx N^*(\bar{z}, \bar{u}, x) \right] f(\bar{z}) \quad (5.29)$$

Après avoir effectué la dérivation pour rapport à z , qui n'apparaît que dans les limites d'intégration, on obtient une différence de deux intégrales en \bar{u} que l'on estime suivant le même procédé que $(S - S^*)$, et l'on trouve:

$$B_1''(z) < \frac{\zeta_1(z)}{\delta} f 0(1/\eta^{\delta_2}) / \int \frac{d\bar{z}}{d\bar{z}} [\bar{z} + \varrho^2]^{-1} < f 0 \left(\frac{1}{\eta^{\delta_2}} \log \frac{\eta}{\mu} \right), \quad (5.30)$$

compte tenu de (4.6) et de ce que $z < \mu \eta (\mu \eta)^{\delta}$. δ_2 est le minimum de $1/2(3\delta - 2)$ et $(4\delta - 3)$; δ_2 est positif et non nul si l'on choisit $\delta > 3/4$.

L'intégrant de $B_2(z)$, (5.18), étant d'ordre zéro en η , $B_2(z)$ tend vers zéro lorsque $\eta \rightarrow \infty$, parce que le domaine d'intégration devient de plus en plus petit: en effet, et par définition: $\lim_{\eta \rightarrow \infty} (\zeta_1(z, \eta) - \zeta_1(z)) = 0$.

De même, $B_3(z)$, (5.19), tend vers zéro parce que, si $z < \mu^2 + 2\mu\varrho$:

$$\zeta_1(z, \eta) < \zeta_1(\mu^2 + 2\mu\varrho, \eta) \text{ et } \lim_{\eta \rightarrow \infty} \zeta_1(\mu^2 + 2\mu\varrho, \eta) - \zeta_1(\mu^2 + 2\mu\varrho) = 0$$

en vertu de (4.6). Ainsi:

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} B_2(z) = \lim_{\eta \rightarrow \infty} B_3(z) = 0 \quad (5.31)$$

Introduisant (5.28), (5.29) et (5.31) dans (5.16), nous voyons que:

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} B(z) = 0 \quad (5.32)$$

pour toute valeur de z .

d) *Borne supérieure pour* $|D(z)|$. On a, avec (5.7) et (4.8):

$$|D(z)| \leq \bar{h} \Theta(z - \chi^2) \int_0^{\xi_1(z, \eta)} d\bar{z} |G_2(z, \bar{z}, \eta)|. \quad (5.33)$$

Le résultat établi sous c) montre que si l'on remplace le second membre de cette inégalité par

$$\Theta(z - \mu^2 - 2\mu\rho) \int_0^{\xi_1(z)} d\bar{z} G_2(z, \bar{z}),$$

on commet une erreur dont la limite, pour $\eta \rightarrow \infty$, est nulle. D'autre part, les expressions (4.22) et (4.14) de $G_2(z, \bar{z})$ montrent que cette intégrale est inférieure à $1/\rho$, de telle sorte que:

$$|D(z)| < \bar{h} \frac{1}{\rho}. \quad (5.34)$$

Tenant compte du résultat de e) déjà annoncé;

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} D(z) = 0 \quad (5.35)$$

e) *Borne supérieure pour* $|h(u, z)|$. Utilisant la définition générale (2.24) et (2.14) de $K_2(u, z, \bar{u}, \bar{z})$, (5.2) donne:

$$|h(u, z)| \leq \frac{\lambda\pi}{\eta} \bar{g} \int_0^{\xi_1(z, \eta)} d\bar{z} \left| \frac{\partial}{\partial z} \left[z \left(\int_{\mathfrak{S}(u)} d\bar{u} dx N(\bar{z}, \bar{u}, x) - \int_{\mathfrak{S}} du dx N(z, u, x) \right) \right] \right|, \quad (5.36)$$

où \bar{g} est une borne supérieure de $g(u, z) = f(z) + h(u, z)$ ($\bar{g} \leq \bar{f} + \bar{h}$). $\mathfrak{S}(u)$ est le domaine du plan (\bar{u}, x) défini par $\bar{u} \in \Delta \bar{u}$, $a_2 \leq x \leq b_2$, (u, z) se trouvant hors du domaine d'indépendance \mathfrak{J} . Ce domaine est limité par la courbe $\mathfrak{C}(u)$:

$$\mathfrak{C}(u) \longrightarrow \Gamma(u; \bar{u}, x) \equiv \Gamma(\bar{u}, x) + z x (1 - x) (1 - \bar{u} - F(u, \bar{u})) = 0, \quad (5.37)$$

$\Gamma(\bar{u}, x)$ étant définie par (5.22), $F(u, \bar{u})$ par (3.9). Comparant (5.37) avec (5.22), on peut voir que $\mathfrak{S}(u)$ est entièrement contenu dans \mathfrak{S} , ce qui permet d'écrire:

$$|h(u, z)| < \frac{\lambda\pi}{\eta} \bar{g} \int_0^{\xi_1(z, \eta)} d\bar{z} \left[N(\bar{z}) (S - S(u)) + z \left| \frac{\partial}{\partial z} \left(\int_{\mathfrak{S}(u) - \mathfrak{S}} d\bar{u} dx N(\bar{z}, \bar{u}, x) \right) \right| \right]. \quad (5.38)$$

La discussion se poursuit comme celle de $B_1(z)$ sous c), et donne :

$$|h(u, z)| < \frac{\lambda\pi}{\eta} \bar{g} \left((0(1/\eta^{\delta_1}) + 0(1/\eta^{\delta_2})) \right). \quad (5.39)$$

Ainsi, si \bar{g} reste bornée pour $\eta \rightarrow \infty$, et si $\lim_{\eta \rightarrow \infty} \lambda\pi/\eta = \sigma$ est finie, ce qui est admis par hypothèse :

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} h(u, z) = 0. \quad (5.40)$$

Ce résultat achève la démonstration du théorème. D'autre part, (5.39) prouve le résultat utilisé au § 4, lors du calcul de $G_2(z, \bar{z})$:

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} (G_2(u, z, \bar{z}, \eta) - G_2(z, \bar{z}, \eta)) = 0 \quad (5.41)$$

6. Comparaison avec l'équation de Schroedinger.

Nous nous proposons de comparer le spectre des valeurs-propres de l'équation intégrale (4.24), limite non-relativiste du problème de Bethe-Salpeter pour une certaine classe «régulière» d'états S , avec le spectre des valeurs-propres de l'équation de Schroedinger correspondante, contenant le potentiel de Yukawa :

$$-\frac{1}{m} \Delta \Psi(\vec{x}) + V(r) \Psi(\vec{x}) = -B \Psi(\vec{x}) \quad (6.1)$$

avec :

$$\begin{aligned} V(r) &= -\frac{1}{8\pi^2} \frac{\lambda}{m^2} \frac{1}{r} e^{-\mu r} = \\ &= -\frac{1}{(2\pi)^4} \frac{\lambda}{m^2} \int (dp)^3 [|\vec{p}|^2 + \mu^2]^{-1} e^{i(\vec{p}, \vec{x})}. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Comme on ne connaît pas les solutions exactes de (6.1), ni celles de (4.24), cette comparaison ne peut se faire directement, et il n'y a pas grand intérêt à chercher à comparer des valeurs-propres approchées. Nous sommes ainsi conduit à chercher une équation intégrale équivalente à (6.1), ayant une structure analogue à (4.24), de telle sorte qu'une comparaison des noyaux permette d'établir une relation entre les valeurs-propres.

Pour cela, nous écrivons (6.1) dans l'espace de Fourier :

$$\Psi(\vec{p}) = \frac{1}{2\pi} \frac{\lambda}{m^2} [|\vec{p}|^2 + \mu^2]^{-1} \int (dk)^3 [|\vec{p} - \vec{k}|^2 + \mu^2]^{-1} \Psi(\vec{k}), \quad (6.3)$$

où $\varrho^2 = mB$, et nous cherchons si les solutions à symétrie sphérique de cette équation peuvent être représentées par :

$$\Psi(\vec{p}) = \int_0^\infty dz s(z) [|\vec{p}|^2 + z + \varrho^2]^{-2} *). \quad (6.4)$$

Paraphrasant les calculs faits au § 2, on obtient, à l'aide d'une représentation de Feynman :

$$\begin{aligned} & \int (dk)^3 [(\vec{p} - \vec{k})^2 + \mu^2]^{-1} \Psi(\vec{k}) = \\ & \frac{1}{2} \pi^2 \int_0^\infty d\bar{z} s(\bar{z}) \int_0^1 dx x |\vec{p}|^2 [x(1-x) + \mu^2(1-x) + (\bar{z} + \varrho^2)x]^{-3/2} \\ & = \pi^2 \int_0^\infty d\bar{z} s(\bar{z}) (\bar{z} + \varrho^2)^{-\frac{1}{2}} [|\vec{p}|^2 + (\bar{z} + \varrho^2)^{\frac{1}{2}} + \mu]^2]^{-1} \end{aligned} \quad (6.5)$$

On multiplie cette expression par $(|\vec{p}|^2 + \varrho^2)^{-1}$ et l'on rend compacts les dénominateurs au moyen d'une seconde représentation de Feynman. (6.3) peut alors s'écrire :

$$Y(\vec{p}) = \frac{\lambda\pi}{m} \int_0^\infty d\bar{z} s(\bar{z}) \int_0^{(\bar{z} + \varrho^2)^{1/2} + \mu - \varrho^2} dz G(z) [|\vec{p}|^2 + z + \varrho^2]^{-2} \quad (6.6)$$

$G(z)$ étant défini par (4.22)–(4.14). Après permutation de l'ordre des intégrations sur \bar{z} et z et comparaison avec (6.4), on voit que (6.4) vérifie (6.3) si la fonction-poids $s(z)$ est solution de l'équation intégrale :

$$s(z) = \sigma \left[\int_0^\infty d\bar{z} G(\bar{z}) s(\bar{z}) - \Theta(z - \mu^2 - 2\mu\varrho) \int_0^{\zeta_1(z)} d\bar{z} G(\bar{z}) s(\bar{z}) \right] \quad (6.7)$$

avec $\sigma = \lambda\pi/m$. Nous constatons le fait remarquable que cette équation intégrale, équivalente à l'équation de Schroedinger pour les états S , est *identique* à l'équation intégrale (4.24). Désignant par σ_S les valeurs-propres de cette équation et par $\lambda_{BS}(\eta)$ les valeurs-propres de l'équation de Bethe-Salpeter pour un η quelconque

*) $s(z)$ est essentiellement la transformée de Laplace de $\Psi(\vec{x})$. En effet :

$$\Psi(\vec{x}) \sim \int_0^\infty dz (z + \varrho^2)^{-1/2} s(z) \exp[-(z + \varrho^2)^{1/2} r].$$

Il s'ensuit que toute solution à symétrie sphérique de (6.3) peut être représentée selon (6.4) puisque l'on sait que toute fonction-propre, solution de (6.1), décrivant un état S , possède une transformée de Laplace.

($\sigma_{BS}(\eta) = \lambda_{BS}(\eta)\pi(\eta)$), nous avons établi que les valeurs-propres $\sigma_{BS}(\eta)$, correspondant aux fonctions-propres de la classe régulière, peuvent être mises en correspondance avec les valeurs propres σ_S du problème de Schroedinger de telle sorte que:

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} \sigma_{BS}(\eta) = \sigma_S^*); \lim_{\eta \rightarrow \infty} g(u, z) = f_0(z) = s(z). \quad (6.8)$$

En d'autres termes, dans une théorie scalaire, le spectre de valeurs-propres de la limite non-relativiste, ou statique, de la «ladder approximation» de l'équation de Bethe-Salpeter contient le spectre de valeurs-propres de l'équation de Schroedinger, avec potentiel de Yukawa. Or, l'on sait que dans la limite statique d'une théorie scalaire, le potentiel de Yukawa décrit *exactement* l'interaction de deux particules¹⁰⁾. Ainsi, dans la limite considérée, la «ladder approximation» fournit, par sa classe régulière de solutions, une description rigoureuse des états liés.

La comparaison de ce résultat avec celui de Wick⁴⁾ et CUTKOSKY⁵⁾, et le fait que notre formulation contient le cas $\mu = 0$, montre que la classe régulière de fonctions-propres que nous avons isolée correspond à la valeur $z = 0$ du nouveau nombre quantique.

Pour terminer, nous interprétons l'égalité des fonctions-poids $f_0(z)$ et $s(z)$. La fonction $\varphi(x)$ est donnée dans le plan $t = 0$ par:

$$\varphi(\vec{x}, 0) = (2\pi)^{-3/2} \int (d\vec{p})^3 \chi(\vec{p}) e^{i(\vec{p}, \vec{x})} \quad (6.9)$$

avec:

$$\chi(\vec{p}) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \varphi(\vec{p}, \omega) \quad (6.10)$$

Introduisant la représentation (2.22), on obtient:

$$\chi(\vec{p}) = \text{const} \int_0^\infty dz \int_{-1}^{+1} du g(u, z) (1 - |u|) [|\vec{p}|^2 + \varrho^2 + z(1 - |u|) + \eta^2 u^2]^{-5/2} \quad (6.11)$$

et:

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} \chi(\vec{p}) = \text{const} \cdot \int_0^\infty dz f_0(z) [|\vec{p}|^2 + z + \varrho^2]^{-2} \quad (6.12)$$

*) On remarque que σ_S ne dépend que de μ et de ϱ : $\sigma_S = \sigma_S(\mu, \varrho)$, et λ_S est une fonction linéaire de m . σ_{BS} dépend par contre de μ , ϱ et η : $\sigma_{BS} = \sigma_{BS}(\mu, \varrho, \eta)$. Comme $\lim_{\eta \rightarrow \infty} m/\eta = 1$, (6.8) montre que λ_S et λ_{BS} tendent vers l'infini de la même façon lorsque $\eta \rightarrow \infty$:

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} \lambda_S / \lambda_{BS} = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \sigma_S m / \sigma_{BS} \eta = 1.$$

Compte tenu de $f_0(z) = s(z)$, un choix convenable des constantes de normation donne, en vertu de (6.4):

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} \chi(\vec{p}) = \Psi(\vec{p}) \quad (6.13)$$

ou:

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} \varphi(\vec{x}, 0) = \Psi(\vec{x}) \quad (6.14)$$

c'est-à-dire dans la limite non-relativiste, l'amplitude de Bethe-Salpeter devient *égale*, dans le plan $t = 0$, à la fonction d'onde de Schroedinger.

En terminant, je tiens à remercier mon maître, Monsieur le Professeur E. C. G. STUECKELBERG, pour l'aide constante qu'il m'a accordée au cours de l'élaboration de ce travail.

Appendice A: Limite $\mu = 0$.

Nous montrons en premier lieu que $g(u, M^2) = 0$ dans l'intervalle $\varepsilon \leq M^2 < \infty$ avec $\varepsilon > 0$. Le changement de variable $x = 1/M^2$ ($g(u, M^2) \rightarrow g(u, x)$) transforme (3.2) en:

$$g(u, x) = \lambda \int_{-1}^{+1} d\bar{u} \int_0^{xR} d\bar{z} L(\bar{u}, \bar{x}) g(\bar{u}, \bar{x}) \quad (A.1)$$

avec:

$$L(u, x) = \frac{1}{2} [1 + x(\varrho^2 + \eta^2 u^2)]^{-1} \leq 1 \quad (A.2)$$

On peut choisir x dans l'intervalle $(0, 1/\varepsilon)$, et, du fait que $R \leq 1$, (A. 1) est une équation intégrale homogène en $g(u, x)$ sur l'intervalle fini $(0, 1/\varepsilon)$ et à noyau borné $L(u, x)$. Or, cette équation homogène ne possède pas de valeurs propres*). Pour le prouver, il suffit de montrer la convergence pour toute valeur de λ de la série de Neumann:

$$\mathfrak{S}(u, x; \bar{u}, \bar{x}, \lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} H_{n+1}(u, x; \bar{u}, \bar{x}) \lambda^n. \quad (A.3)$$

$H_n(u, x; \bar{u}, \bar{x})$ et le $n^{\text{ième}}$ itéré du noyau $H_1(u, x; \bar{u}, \bar{x})$:

$$H_1(u, x; u, x) = \begin{cases} L(\bar{u}, \bar{x}) & \text{pour } \bar{x} \leq xR(u, \bar{u}) \\ 0 & \text{pour } \bar{x} > xR(u, \bar{u}) \end{cases} \quad (A.4)$$

$$H_{n+1}(u, x; \bar{u}, \bar{x}) = \int_{-1}^{+1} d u_1 \int_0^{1/\varepsilon} d x_1 H_n(u, x; u_1 x_1) H_1(u_1, x_1; \bar{u}, \bar{x}) \quad (A.5)$$

*) La structure de l'équation intégrale (A. 1) est analogue à celle d'une équation intégrale à une variable de Volterra. Aussi la démonstration de l'absence de valeurs-propres est-elle une paraphrase de la démonstration du même résultat pour une équation de Volterra¹¹⁾.

Utilisant (A.2) et (A.4), on montre sans peine que :

$$H_{n+1}(u, x; \bar{u}, \bar{x}) < \frac{1}{2^n} |x - \bar{x}|^n$$

d'où

$$\mathfrak{H}(u, x; \bar{u}, \bar{x}, \lambda) < \frac{1}{2} e^{\lambda |x - \bar{x}|} \leq \frac{1}{2} e^{\lambda/\varepsilon} < \infty \quad (\text{A.6})$$

Ainsi, la seule solution de (A.1) dans l'intervalle $(0, 1/\varepsilon)$ est $g(u, x) = 0$. On ne peut cependant pas conclure à l'inexistence de valeurs-propres de l'équation (3.2) dans l'intervalle $(0 \leq M^2 < \infty)$ car le noyau $L_1(u, M^2)$ a un pôle en $M^2 = 0$. Nous avons seulement prouvé que le support de $g(u, M^2)$ est contenu dans l'intervalle $0 \leq M^2 < \varepsilon$, avec ε arbitraire, positif. Il s'ensuit que $g(u, M^2)$ doit avoir la forme (3.3), ou, plus précisément*):

$$g_n(u, M^2) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{1}{(n-k+1)!} g_n^k(u) \delta^{(n-k-1)}(M^2 - \varepsilon/2) \quad (\text{A.7})$$

On a :

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{M^2=1/R}^{\infty} d\bar{M}^2 L_1(\bar{u}, \bar{M}^2) \delta^{(l)}(\bar{M}^2 - \varepsilon/2) = \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_{m=0}^l \frac{l!}{(m+1)!} \frac{[R(u, \bar{u})]^{m+1}}{[\varrho^2 + \eta^2 \bar{u}^2]^{l-m-1}} \delta^{(m)}(M^2 - \varepsilon/2) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

On vérifie cette égalité en appliquant les distributions apparaissant dans les deux membres à une même fonction $f(M^2)$ et en constatant l'identité des résultats.

Introduisant (A.7) dans (3.2) et utilisant (A.8), on obtient le système (3.4).

Appendice B: Détermination du domaine d'indépendance J.

(2.25) montre que l'intégration dans le plan (\bar{u}, \bar{z}) s'étend à des valeurs de \bar{u} telles que :

$$\left[(zF(u, \bar{u}) + \varrho^2 + \eta^2 \bar{u}^2)^{\frac{1}{2}} - \mu \right]^2 - (\varrho^2 + \eta^2 \bar{u}^2) \geq 0$$

Cette inégalité s'écrit aussi :

$$zF(u, \bar{u}) \geq \mu^2 + 2\mu(\varrho^2 + \eta^2 \bar{u}^2)^{\frac{1}{2}} \equiv J(\bar{u}) \quad (\text{B.1})$$

*) Cette définition est nécessaire pour donner un sens défini aux intégrales sur M^2 s'étendant à l'intervalle $(0, \infty)$, par exemple en (2.1), et pour éviter la coïncidence des singularités de $g(\bar{u}, \bar{M}^2)$ et de $L_1(\bar{u}, \bar{M}^2)$ en (3.2) et (A.8).

Dans une représentation graphique, ces valeurs correspondent à la portion de la ligne brisée $z F(u, u)$ située au-dessus de la courbe $J(\bar{u})$. Si $u \geq 0$, cette ligne brisée est formée du segment AB de la droite passant par le point P d'abscisse 1 de l'axe horizontal et par le point d'ordonnée z de l'axe vertical, et du segment BC de la droite issue du point Q d'abscisse -1 de l'axe horizontal, et coupant la droite précédente en un point B d'abscisse u . Si $z < \chi^2$, la ligne ABC est toute entière au-dessous de la courbe $J(\bar{u})$, et, lorsque $z = \chi^2$, le segment AB est tangent à $J(u)$ en un point D d'abscisse $-u_0 < 0$. Pour déterminer dans quelles conditions l'intégration sur u s'étend à des valeurs inférieures à u , il faut examiner dans quelles circonstances le segment BC est tout entier au-dessous de $J(\bar{u})$. Si $u \geq u_0$ (fig. 3), il en est ainsi aussi longtemps que B est situé au-dessous du point E de la courbe $J(\bar{u})$ d'abscisse u , et cette condition s'exprime par la seconde inégalité (3.10). Si $u < u_0$ (fig. 4), il faut que BC soit au-dessous de la tangente QF à $J(\bar{u})$ issue de Q , ce qui donne la première inégalité (3.10). On obtient les graphiques correspondant à $u < 0$ par une symétrie relativement à l'axe vertical dans les fig. 3 et 4.

Bibliographie.

- 1) E. E. SALPETER and H. A. BETHE, Phys. Rev. **84**, 1232 (1951).
- 2) M. GELL-MAN and F. LOW, Phys. Rev. **84**, 350 (1951).
- 3) J. S. GOLDSTEIN, Phys. Rev. **91**, 1516 (1953).
- 4) G. C. WICK, Phys. Rev. **96**, 1124 (1954).
- 5) R. E. CUTKOSKY, Phys. Rev. **96**, 1135 (1954).
- 6) F. L. SCARF, Phys. Rev. **100**, 912 (1955).
- 7) R. E. CUTKOSKY and G. C. WICK, Phys. Rev. **101**, 1830 (1956).
- 8) Voir entre autres: E. E. SALPETER, Phys. Rev. **87**, 328 (1952).
- 9) S. MANDELSTAM, Proc. Roy. Soc. **233**, 248 (1955) et **237**, 496 (1956).
- 10) E. C. G. STUECKELBERG, Comptes Rendus **207**, 387 (1938). Voir aussi: G. WENTZEL, Einführung in die Quantentheorie der Wellenfelder, p. 44 (Franz Deuticke, Wien 1943).
- 11) Voir par exemple: MORSE and FESHBACH, Methods of Theoretical Physics I, p. 920 (McGraw-Hill, New York 1953).

Bifluidmodell und Schallabsorption in Helium II

von W. Czaja.*)

(6. VI. 1957.)

Zusammenfassung. Es werden die Voraussetzungen des Bifluidmodells des Helium II nach PRIGOGINE und MAZUR erläutert sowie über Rechnungen berichtet, welche mit diesem Modell die Schwingungen von Helium II in einem Kugelresonator behandeln. Eigenfrequenzen und Absorptionskoeffizienten werden angegeben und die räumliche Verteilung der Geschwindigkeiten diskutiert.

Einleitung.

Der sogenannte superfluide Zustand des Helium, der bei Temperaturen $T \leq 2,186^\circ \text{K}$ auftritt, kann bis jetzt nicht zufriedenstellend gedeutet werden. Zwar darf heute als gesichert gelten, dass dieser Zustand mit der Kondensation des Bose-Einstein-Gases zusammenhängt, aber das Fehlen einer befriedigenden statistischen Theorie der Flüssigkeiten wird in absehbarer Zeit kaum mehr als diese Aussage zulassen.

Es ist daher als Fortschritt anzusehen, dass es vor einiger Zeit PRIGOGINE und MAZUR¹⁾ gelang, die makroskopische Theorie des Helium II in plausibler Weise auszubauen. Kürzlich ist als eine Anwendung der genannten phänomenologischen Theorie die Dämpfung akustischer Eigenschwingungen in einem mit Helium II gefüllten Kugelresonator behandelt worden²⁾. Die experimentelle Bestimmung des Frequenzganges der Absorptionsskoeffizienten scheint geeignet zu sein, die Relaxationszeit für die Einstellung des Gleichgewichts der Umwandlung von Normal- in Superfluid des Helium II zu bestimmen. Die Kenntnis dieser Relaxationszeiten wird ihrerseits Aufschlüsse über den Reaktionsmechanismus geben können.

Im folgenden wird über die Berechnung der Absorptionskoeffizienten berichtet und die in die Rechnungen eingehenden Voraussetzungen diskutiert. Unter Hinweis auf die ausführlichen Darstellungen in ²⁾ verzichten wir auf Einzelheiten der Rechnung.

*) Jetzige Adresse: Universität Basel, Abteilung für angewandte Physik der physikalischen Anstalt.

Bifluidmodell des Helium II.

Beim Bifluidmodell des Helium II handelt es sich um ein makroskopisches Modell, dem die Annahme zugrunde liegt, dass Helium II aus einer superfluiden und einer normalen Komponente besteht. Auf Helium II lässt sich dann die Thermodynamik binärer Mischungen anwenden. Dieses „Zwei-Komponenten-Modell“ des Helium II ist von DE GROOT, JANSEN und MAZUR³⁾ und von DE GROOT⁴⁾ ausführlich diskutiert worden.

Nach PRIGOGINE und MAZUR¹⁾ soll sich Helium II aber gleichzeitig auch durch ein „Zwei-Phasen-Modell“ beschreiben lassen*), derart, dass die einzelnen „Komponenten“ als selbständige, aber nicht räumlich getrennte „Phasen“ aufgefasst werden. Ihre thermodynamischen Funktionen sollen nur von der Temperatur und dem Partialdruck der einzelnen „Phasen“ abhängen und sich additiv aus den thermodynamischen Funktionen der einzelnen „Phasen“ zusammensetzen. Im folgenden werden wir nun das Modell, welches Helium II sowohl als „Zwei-Komponenten-“ als auch als „Zwei-Phasen-Mischung“ auffasst, als „Bifluidmodell“ bezeichnen. Die Einführung dieses Bifluidmodells begründet man wie folgt (vgl. ¹⁾ sowie die Diskussion der Voraussetzungen des Bifluidmodells in ²⁾): Erst mit dem Postulat der Gleichheit der beiden Darstellungen und mit der Annahme, dass der Impulsaustausch zwischen den Fluids sehr klein ist, lassen sich hydrodynamische Gleichungen für Helium II herleiten, die mit den experimentell bestätigten GORTERSchen Gleichungen⁶⁾ in allen wesentlichen Punkten übereinstimmen.

Thermodynamik des Bifluidmodells.

Zwischen der Normalfluid mit der Konzentration $(1 - \xi)$ und der Superfluid des Helium II nehmen wir eine Umwandlung $N \rightleftharpoons S$ an. ξ und T befolgen eine dem Experiment zu entnehmende Abhängigkeit $\xi = \xi(T)$, welche die Form $(1 - \xi) = (T/T_\lambda)^\sigma$ mit $\sigma \approx 5,37$ für $1,5^\circ \text{K} \leq T \leq T_\lambda$ besitzt. Der Einfachheit halber wird die schwache Druckabhängigkeit der λ -Temperatur vernachlässigt, d. h. $(\partial \xi / \partial p)_{T,A} = 0$ gesetzt.

Wir fragen nun nach den Beziehungen zwischen der (T, p, ξ) -Thermodynamik (binäre Mischung) des Helium II und der (T, p_n, p_s) -**) Thermodynamik (Zwei-Phasen-Mischung), wobei uns besonders die Funktionen

$$p_n = p_n(T, p, \xi), p_s = p_s(T, p, \xi)$$

interessieren. Die gleichzeitige Gültigkeit der erwähnten Darstel-

*) Eine derartige Bemerkung findet sich bereits bei TISZA⁵⁾.

**) Der Index n bezieht sich auf die Normalfluid, s auf die Superfluid.

lungen für Helium II soll sich in der Gleichheit der Gibbsschen Potentiale ausdrücken

$$g'(T, p, \xi) = g(T, p_n, p_s). \quad (1)$$

Die mit ' gekennzeichneten partiellen Grössen beziehen sich auf die Mischung aus zwei Komponenten, die übrigen, spezifischen Grössen auf die Mischung aus zwei Phasen. Aus dem Differential von (1) folgert man $(\partial(p_n + p_s)/\partial p)_{T, \xi} = 1$, die Summe der Partialdrucke unterscheidet sich also vom Gesamtdruck nur durch eine Funktion in T und ξ . Man macht nun die weitergehende Annahme, dass sogar

$$p = p_n + p_s \quad (2)$$

gelten und ausserdem

$$(\partial p_\alpha / \partial T)_{p, \xi} = 0, \quad \text{für } \alpha = n \text{ oder } \alpha = s \quad (3)$$

erfüllt sein soll. Setzt man (3) für $\alpha = n$ voraus, so folgt aus (2) sofort, dass (3) auch für $\alpha = s$ gilt und umgekehrt. PRIGOGINE und MAZUR versuchen in ¹⁾ die Annahmen (2) und (3) durch die weitere Voraussetzung

$$\text{„Der Impulsaustausch zwischen den Fluids ist sehr klein“} \quad (4)$$

plausibel zu machen. Wir wollen auf eine derartige Begründung verzichten, bemerken aber bereits hier, dass (4) eine wesentliche Voraussetzung für die Ableitung der hydrodynamischen Gleichungen des Helium II ist.

Mit (1) bis (3) kann man zeigen, dass für

$$\begin{aligned} \text{die spez. Entropie} \quad & s_\alpha(T, p_\alpha) = s'_\alpha(T, p, \xi), \\ \text{die spez. Enthalpie} \quad & h_\alpha(T, p_\alpha) = h'_\alpha(T, p, \xi), \quad \alpha = n, s \\ \text{das spez. Gibbssche Potential} \quad & g_\alpha(T, p_\alpha) = \mu'_\alpha(T, p, \xi) \end{aligned}$$

gilt, wobei

$$\begin{aligned} s &= (1 - \xi) s_n + \xi s_s, & s' &= (1 - \xi) s'_n + \xi s'_s, \\ h &= (1 - \xi) h_n + \xi h_s, & h' &= (1 - \xi) h'_n + \xi h'_s, \\ g &= (1 - \xi) g_n + \xi g_s, & g' &= (1 - \xi) \mu'_n + \xi \mu'_s \end{aligned}$$

gesetzt wurde. Bezeichnet man mit A die chemische Affinität $A = \mu'_n - \mu'_s$, so erhalten wir die gesuchten Beziehungen zu

$$dp_n = (1 - \xi) dp + \xi(1 - \xi) \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T, p}, \quad dp_s = \xi dp - \xi(1 - \xi) \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T, p}. \quad (5)$$

In (5) wurde die aus $(\partial \xi / \partial p)_{T, A} = 0$ folgende Aussage $(\partial V / \partial \xi)_{T, p} = 0$ für das partielle Volumen $V = (1 - \xi) v'_n + \xi v'_s$ herangezogen.

Die hydrodynamischen Gleichungen des Helium II.

Bei der Ableitung der hydrodynamischen Grundgleichungen des Helium II verfährt man nun wie folgt: Nach den Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse werden die Bilanzen für die Masse, den Impuls, die innere Energie und die Entropie jeder Fluid aufgestellt und die phänomenologischen Beziehungen zwischen den „Kräften“ und „Strömen“ formuliert (vgl. z. B. ⁴⁾ und ⁸⁾). Die Verwendung der (T, p_n, p_s) -Thermodynamik gestattet die Einführung der Voraussetzung (4). Als Ergebnis erhält man hydrodynamische Gleichungen des Helium II, nach denen sich in einer ersten Näherung — d. h. bei Vernachlässigung sowohl des Einflusses der Umwandlung als auch der einer schwachen Reibung zwischen den Fluids, aber mit Berücksichtigung von innerer Reibung und Wärmeleitung — die Normalfluid unabhängig von der Superfluid bewegt. Das bedeutet, dass nicht nur wie in normalen binären Mischungen die Schwerpunktgeschwindigkeit reversibel ist (vgl. ⁴⁾), sondern auch die Relativgeschwindigkeit zwischen den Fluids. Dieser Unterschied zwischen bifluiden und normalen binären Mischungen ist die Ursache des Second Sound in Helium II (vgl. ^{1) 2)}).

Mit den Beziehungen (5) lassen sich die so gewonnenen Gleichungen in eine Form bringen, die der Messung leichter zugänglich ist. Weitere Einzelheiten findet man in ¹⁾ und ²⁾, wobei besonders in ²⁾ eine konsequente Formulierung der phänomenologischen Ansätze gegeben wird. Wir zitieren die hydrodynamischen Gleichungen des Helium II im Hinblick auf unsere Anwendungen in akustischer Linearisierung

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} [(1-\xi) \mathbf{v}_n + \xi \mathbf{v}_s] &= \frac{1}{\varrho} \text{grad } p + \left(\frac{4}{3} \nu + \mu \right) \text{grad div } \mathbf{v}_n \\
 &\quad - \nu \text{rot rot } \mathbf{v}_n, \\
 \frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{v}_n - \mathbf{v}_s] &= -s^* \text{grad } T - \text{grad } A + \frac{4/3 \nu + \mu}{1-\xi} \text{grad div } \mathbf{v}_n \\
 &\quad - \frac{\nu}{1-\xi} \text{rot rot } \mathbf{v}_n, \\
 \frac{\partial}{\partial t} \xi &= \xi(1-\xi) \text{div} (\mathbf{v}_n - \mathbf{v}_s) + \frac{\alpha^*}{\varrho} A, \\
 (1-Bs^*) \frac{\partial T}{\partial t} &= -\frac{\Theta_0^2}{s^*} \text{div} (\mathbf{v}_n - \mathbf{v}_s) - \frac{\gamma-1}{\alpha_A} \text{div} [(1-\xi) \mathbf{v}_n + \xi \mathbf{v}_s] \\
 &\quad - B \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,p} \frac{\partial \xi}{\partial t} + \Theta \text{div grad } T, \\
 K_A(p-p_0) &= \frac{1}{\varrho} (\varrho - \varrho_0) + \alpha_A (T - T_0), \\
 \text{ferner gilt} \quad A &= -s^* (T - T_0) + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,p} (\xi - \xi_0).
 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

In diese Gleichungen wurde die aus $(\partial \xi / \partial p)_{T,A} = 0$ folgende Beziehung $\alpha_A = \alpha_\xi$ eingeführt, d. h., dass die thermische Ausdehnung im Reaktionsgleichgewicht (konstante Affinität) gleich der thermischen Ausdehnung im gehemmten Gleichgewicht (konstante Konzentration) ist. Ferner bedeuten:

$$B - \frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial s}{\partial A} \right)_{T,p} = \frac{\mathfrak{C}_0^2}{\mathfrak{C}_\infty^2} - \xi(1-\xi) \frac{T s^{*2}}{c_v} \text{ und } \mathfrak{C}_\infty^2 = -\xi(1-\xi) \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

die Geschwindigkeiten des Second Sound für niedrige ($\omega \rightarrow 0$) bzw. hohe ($\omega \rightarrow \infty$) Frequenzen, $c_T^2 = 1/K_A \varrho$ die isotherme Geschwindigkeit des normalen Schalls, $s^* = s_n - s_s$, c_v die spezifische Wärme des Helium II bei konstantem Volumen, $\gamma = c_p/c_v$, wobei c_v und c_p stets bei währenddem Reaktionsgleichgewicht ($A = \text{const}$) zu nehmen sind, K_A die isotherme Kompressibilität im Reaktionsgleichgewicht, Θ die Temperaturleitfähigkeit des Helium II, $\nu = \nu_n$ die kinematische Zähigkeit der Normalfluid ($\nu_s = 0$) und schliesslich μ die kinematische Volumenviskosität der Normalfluid, in der wir uns den Einfluss möglicher Anregungsprozesse zusammengefasst denken. μ ist reell, solange die Relaxationszeiten der in μ enthaltenen Prozesse klein gegen die Dauer einer Periode der Schallschwingungen sind (vgl. ⁹⁾²⁾). Der Koeffizient a^* hängt mit der Relaxationszeit τ der Umwandlung $N \rightleftharpoons S$ zusammen $\tau = - \frac{\varrho}{a^*} \frac{1}{(\partial A / \partial \xi)_{T,p}}$, während sich die Bedeutung von τ aus

$$\frac{\partial}{\partial t} \xi = - \frac{1}{\tau} (\xi - \xi_0)$$

ergibt. Die letzte Beziehung folgt aus (6) für eine ruhende Bifluid bei konstantem T und p .

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt $A = A_0(T_0, p_0, \xi_0) = 0$ und diese Bedingung liefert die Gleichgewichtskonzentration ξ_0 als Funktion von T_0 und p_0 .

Die Ausbreitung ebener Schallwellen ist mit den Gleichungen (6) bereits früher untersucht worden, vgl. ²⁾ und die dort angegebene Literatur.

Akustische Eigenschwingungen des Helium II in einem Kugelresonator.

Für die weitere Rechnung machen wir von zwei vereinfachenden Annahmen Gebrauch:

1. Die thermische Ausdehnung des Helium II ist gering, d. h. $\gamma - 1 = \frac{\alpha_A^2 T}{c_v \varrho K_A} = \varepsilon \ll 1$, so dass Glieder mit ε^2 vernachlässigbar sind. Die Messungen, vgl. ¹⁰⁾, liefern für ε die Werte $2 \cdot 10^{-4} \leq \varepsilon \leq 1 \cdot 10^{-2}$ für $1,40^\circ \text{ K} \leq T \leq 2,183^\circ \text{ K}$.

2. Der Frequenzbereich wird durch die folgenden Ungleichungen

$$\frac{\xi}{1-\xi} \frac{\omega}{\zeta_0^2} \left(\frac{4}{3} \nu + \mu \right) \ll 1, \quad \frac{\omega}{\zeta_0^2} \Theta \ll 1$$

eingeschränkt, wobei $\zeta_0^2 c_T^2 \ll 1$ und $\zeta_0^2 \zeta_\infty^2 \sim 1$ gilt²⁾. Diese Ungleichungen bedeuten bei vorgeschriebener Frequenz eine Beschränkung des ξ -Bereiches und damit ebenfalls der Temperatur. Die Grenzfälle $T = T_\lambda$ ($\xi = 0$) und $T \rightarrow 0$ ($\xi \rightarrow 1$) scheiden für unsere Betrachtungen aus. Der Temperaturbereich $T < 1.4^\circ \text{K}$ bleibt unseren Rechnungen auch noch aus anderen Gründen verschlossen. In diesem Bereich wird der Einfluss der Phononen auf die Schallausbreitung wesentlich, ihre mittlere freie Weglänge nimmt stark zu^{11) 2)}. Unter diesen Bedingungen ist die hier verwendete makroskopische Theorie nicht mehr anwendbar.

Wir fragen nun nach den Randbedingungen. Wenn wir zunächst von dissipativen Effekten absehen und damit auch keine zusätzliche Umwandlung $N \rightleftharpoons S$ an der Oberfläche zulassen, so kann man für die Normal- und die Superfluid des Helium II unabhängige Randbedingungen vorgeben, die genau so wie in der Hydrodynamik normaler Flüssigkeiten lauten werden.

Isolierung	Normalfluid	Superfluid
schallhart	$(v_n)_{\text{normal}} = 0$	$(v_s)_{\text{normal}} = 0$
schallweich	Amplitude von $p_n = 0$	Amplitude von $p_s = 0$

Auch bei Berücksichtigung der dissipativen Effekte erscheinen diese Randbedingungen vernünftig, jedenfalls solange wir keine zusätzliche Umwandlung an der Oberfläche annehmen. In jedem Fall sind die Randbedingungen durch das Verschwinden der tangentiellen Geschwindigkeitskomponente der Normalfluid an der Oberfläche zu ergänzen $(v_n)_{\text{tang}} = 0$. Zu diesen Forderungen tritt eine Bedingung für die Temperatur an der Oberfläche hinzu, für die wir die adiabatische Isolierung $(\partial T / \partial r) = 0$ ansetzen*).

Die Methode der weiteren Rechnungen ist die übliche. Nach Abspalten eines Zeitfaktors werden die Lösungen der aus (6) entstehenden Differentialgleichungen für die Variablen v_n , v_s , T , p , ϱ , ξ gesucht, welche die Randbedingungen erfüllen. Dabei gestatten die am Anfang dieses Abschnittes angegebenen Beziehungen passende Entwicklungen anzusetzen. Als Ergebnis erhalten wir sowohl für

*) Es ist erwähnenswert, dass sich die Randbedingungen prinzipiell aus einem Variationsprinzip ablesen lassen sollten (vgl. z. B. A. SOMMERFELD, Vorlesungen Band 2).

den schallharten als auch den schallweichen Resonator je zwei Schwingungsformen, eine, die dem Normalen Schall und eine, die dem Second Sound entspricht.

Die Verhältnisse lassen sich anschaulich leicht überblicken, wenn wir im Moment von den dissipativen Effekten absehen, d. h. den sogenannten „Rayleighschen Fall“ betrachten: Der Normale Schall ist durch die Schwingungen der Schwerpunktschwindigkeit sowie durch die des Druckes gekennzeichnet, während die Relativgeschwindigkeit und die Temperaturamplitude nur als Folge der endlichen Wärmeausdehnung auftreten und merklich kleinere Werte annehmen. Beim Second Sound oszillieren im wesentlichen nur die Relativgeschwindigkeit und die Temperatur. Schwerpunktschwindigkeit und Druckamplitude sind eine Folge der thermischen Ausdehnung und daher klein. Das Verhältnis von Schwerpunkt- zu Relativgeschwindigkeit beim Second Sound liegt in der Grössenordnung von einem Prozent²⁾. Entsprechendes gilt für den Normalen Schall.

Wir kehren nun wieder zum allgemeinen Fall unseres mit Helium II gefüllten Kugelresonators zurück. $\omega_{i,k}$ sei eine Eigenschwingung mit den Indizes i, k , und $\alpha_{i,k}$ ist der Absorptionskoeffizient pro sec dieser Eigenschwingung. $\Omega_{i,k}$ ist eine Abkürzung für $\frac{n(n-1)}{\zeta_{i,k}^2 - n(n-1)}$, während $\zeta_{i,k}$ und $\eta_{i,k}$ durch $\psi'_k(\zeta_{i,k}) = 0$ bzw. $\psi_k(\eta_{i,k}) = 0$ bestimmt sind. Weiter bedeutet $\psi'_k(z) = \frac{\partial}{\partial z} \psi_k(z)$ und $\psi_k(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{k+\frac{1}{2}}(z)$.*) a ist der Radius des Kugelresonators und $c_s^2 = \gamma c_T^2$ die adiabatische Geschwindigkeit des Normalen Schalls.

a) Schallharter Resonator, Normaler Schall: Eigenfrequenzen

$$\omega_{i,k} = \zeta_{i,k} \frac{c_1}{a} \left(1 - \sqrt{\frac{\nu(1-\xi)}{2c_1a\zeta_{i,k}}} \Omega_{i,k} \right), \quad \begin{matrix} c_1 \approx c_s & \omega\tau \ll 1, \\ c_1 \approx c_T & \omega\tau \gg 1. \end{matrix}$$

Absorptionskoeffizienten

$$\begin{aligned} & \omega\tau \ll 1 \\ \alpha_{i,k} &= \frac{\omega_{i,k}^2}{2c_s^2} \left(\frac{4}{3} \nu + \mu \right) \left(1 + \frac{1}{1-\xi} \frac{\alpha_A}{s^*} \frac{1}{\gamma} \zeta_0^2 \right) + \frac{\omega_{i,k}^2}{2c_s^2} \Theta \frac{\gamma-1}{\gamma} \\ & \quad + \sqrt{(1-\xi)\nu} \frac{\sqrt{\omega_{i,k}}}{\sqrt{2}a} \Omega_{i,k}, \\ & \omega\tau \gg 1 \\ \alpha_{i,k} &= \frac{\omega_{i,k}^2}{2c_T^2} \left(\frac{4}{3} \nu + \mu \right) \frac{\zeta_\infty^2 - \zeta_0^2}{\zeta_\infty^2 \gamma - \zeta_0^2} + \frac{\omega_{i,k}}{2c_T^2} \left(\frac{\zeta_\infty^2}{\zeta_\infty^2 \gamma - \zeta_0^2} \right)^2 \Theta (\gamma-1) \\ & \quad + \sqrt{(1-\xi)\nu} \frac{\sqrt{\omega_{i,k}}}{\sqrt{2}a} \Omega_{i,k}. \end{aligned} \quad (7)$$

*) $J_\lambda(z)$ = Besselfunktion mit dem Parameter λ .

b) Schallharter Resonator, Second Sound: Eigenfrequenzen

$$\omega_{i,k} = \zeta_{i,k} \frac{c_2}{a} \left(1 - \frac{\xi}{1-\xi} \sqrt{\frac{\nu(1-\xi)}{2c_2 a \zeta_{i,k}}} \Omega_{i,k} \right), \quad c_2 \approx \zeta_0 \quad \omega\tau \ll 1, \\ c_2 \approx \zeta_\infty \quad \omega\tau \gg 1.$$

Absorptionskoeffizienten

$$\omega\tau \ll 1 \\ \alpha_{i,k} = \frac{\omega_{i,k}^2}{2\zeta_0^2} \left(\frac{4}{3} \nu + \mu \right) \frac{\xi}{1-\xi} \left(1 + (1-\xi) \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{s^*}{\zeta_0^2} \right) + \frac{\omega_{i,k}^2}{2\zeta_0^2} \Theta \\ + \omega_{i,k}^2 \tau' \frac{\zeta_\infty^2 - \zeta_0^2}{2\zeta_0^2} + \xi \sqrt{\frac{\nu}{1-\xi}} \frac{1}{\sqrt{2}a} \Omega_{i,k}, \quad (8) \\ \omega\tau \gg 1 \\ \alpha_{i,k} = \frac{\omega_{i,k}^2}{2\zeta_\infty^2} \left(\frac{4}{3} \nu + \mu \right) \frac{\xi}{1-\xi} + \frac{1}{\tau'} \frac{\zeta_\infty^2 - \zeta_0^2}{2\zeta_\infty^2} + \xi \sqrt{\frac{\nu}{1-\xi}} \frac{1}{\sqrt{2}a} \Omega_{i,k}, \\ \tau' = \tau \left(1 - \frac{\zeta_0^2}{\zeta_\infty^2} \right).$$

c) Schallweicher Resonator, Normaler Schall: Eigenfrequenzen

$$\omega_{i,k} = \eta_{i,k} \frac{c_1}{a}, \quad c_1 \approx c_s \quad \omega\tau \ll 1, \\ c_1 \approx c_T \quad \omega\tau \gg 1.$$

Absorptionskoeffizienten

$$\omega\tau \ll 1 \\ \alpha_{i,k} = \frac{\omega_{i,k}^2}{2c_s^2} \left(\frac{4}{3} \nu + \mu \right) \left(1 + \frac{1}{1-\xi} \frac{\alpha_A}{s^*} \frac{1}{\gamma} \zeta_0^2 \right) + \frac{\omega_{i,k}^2}{2c_s^2} \Theta \frac{\gamma-1}{\gamma}, \\ \omega\tau \gg 1 \\ \alpha_{i,k} = \frac{\omega_{i,k}^2}{2c_T^2} \left(\frac{4}{3} \nu + \mu \right) \frac{\zeta_\infty^2 - \zeta_0^2}{\zeta_\infty^2 \gamma - \zeta_0^2} + \frac{\omega_{i,k}^2}{2c_T^2} \left(\frac{\zeta_\infty^2}{\zeta_\infty^2 \gamma - \zeta_0^2} \right)^2 \Theta (\gamma-1).$$

d) Schallweicher Resonator, Second Sound: Eigenfrequenzen

$$\omega_{i,k} = \eta_{i,k} \frac{\zeta_0}{a} \left(1 - \frac{1}{a\zeta_0} \sqrt{\frac{\xi}{1-\xi}} \frac{1}{\gamma} \Theta \left(\frac{4}{3} \nu + \mu \right) \right), \quad \omega\tau \ll 1, \\ \omega_{i,k} = \eta_{i,k} \frac{\zeta_\infty}{a}, \quad \omega\tau \gg 1.$$

Absorptionskoeffizienten

$$\omega\tau \ll 1 \\ \alpha_{i,k} = \frac{\omega_{i,k}^2}{2\zeta_0^2} \frac{\xi}{1-\xi} \left(\frac{4}{3} \nu + \mu \right) \left(1 + (1-\xi) \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{s^*}{\zeta_0^2} \right) + \frac{\omega_{i,k}^2}{2\zeta_0^2} \Theta \\ + \omega_{i,k}^2 \tau' \frac{\zeta_\infty^2 - \zeta_0^2}{2\zeta_0^2}, \\ \omega\tau \gg 1 \\ \alpha_{i,k} = \frac{\omega_{i,k}^2}{2\zeta_\infty^2} \frac{\xi}{1-\xi} \left(\frac{4}{3} \nu + \mu \right) + \frac{1}{\tau'} \frac{\zeta_\infty^2 - \zeta_0^2}{2\zeta_\infty^2}. \quad (10)$$

Alle angegebenen Beziehungen folgen aus Reihenentwicklungen, die nur die in $\frac{\omega}{c_0^2} \left(\frac{4}{3} \nu + \mu \right)$, $\frac{\omega}{c_s^2} \left(\frac{4}{3} \nu + \mu \right)$ und $\frac{\omega}{c_0^2} \Theta$, $\frac{\omega}{c_s^2} \Theta$ linearen Terme enthalten. (7) und (8) gelten zudem nur für $k \lesssim 10$.

Die letzten Terme in (7) und (8) sind als Einfluss der Resonatoroberfläche auf die Dämpfung zu deuten, während die übrigen Terme den Anteil des Resonatorinneren an der Dämpfung darstellen²⁾. Das Fehlen des Oberflächeneinflusses auf die Dämpfung in (9) und (10) lässt sich anschaulich verstehen, da beim schallweichen Resonator bereits in Rayleighscher Näherung die Tangentialkomponenten von \mathbf{v}_n am Rande null sind. Die bei $\nu \neq 0$ hinzutretende Bedingung $(\mathbf{v}_n)_{\text{tang}} = 0$ wird daher, im Gegensatz zu den Verhältnissen beim schallharten Resonator, keinen wesentlichen Einfluss auf die Schwingungsverhältnisse mehr haben.

Auf die räumliche Verteilung der Geschwindigkeiten im Resonator wollen wir hier nicht näher eingehen. Aus den Rechnungen²⁾ entnehmen wir, dass die entsprechende Rayleighsche Verteilung den Schwingungszustand im Resonator im wesentlichen, d. h. bis auf eine kleine Randzone, beschreibt. Die Ausdehnung dieser Randzone sowie der Verlauf der Geschwindigkeiten in Randnähe sind in ²⁾ angegeben.

Abgesehen von den bereits erwähnten Schwingungszuständen a , b und c , d tritt sowohl beim schallharten als auch beim schallweichen Resonator je eine weitere Bewegungsform auf, die aber nicht gleichzeitig mit den bereits erwähnten bestehen kann. Diese Bewegungsform, an der nur die Normalf fluid teil hat, ist das exponentielle Abklingen eines kompressionsfreien Anfangszustandes mit den Eigenlösungen

$$(\mathbf{v}_n)_{i,k} \sim \text{rot}(\mathbf{r} f_{i,k}) e^{-t/\tau_{i,k}}, \quad *) \tau_{i,k} = (1 - \xi) a^2 / \nu \eta_{i,k}^2,$$

f_{ik} bedeutet eine Lösung der Wellengleichung. Dieser Bewegungszustand weist keine Normalkomponente der Geschwindigkeit auf, bleibt somit von den Eigenschaften der Resonatorwand unbeeinflusst und tritt deshalb sowohl beim schallharten als auch beim schallweichen Resonator auf.

Abschliessend sollen noch einige Bemerkungen angefügt werden: Der „Resonanz-Fall“ $\omega\tau = 1$, d. h. der Grenzfall maximaler Absorption, lässt sich ebenfalls behandeln. Allerdings bietet die Ableitung geschlossener Ausdrücke Schwierigkeiten, weshalb auf die Darstellung verzichtet wurde und auf die allgemeineren Ausdrücke in ²⁾ verwiesen sei.

*) \mathbf{r} = Radiusvektor.

Die Rechnungen lassen erkennen, dass sich die Schallausbreitung in Helium II analog wie in normalen fluiden Medien verhält. Dies gilt besonders für die Unterschiede zwischen schallharter und schallweicher Isolation des Resonators, für den Einfluss der Oberfläche auf die Dämpfung, die Verteilung der Geschwindigkeiten und die Unterschiede zu den Rayleighschen Verhältnissen.

Endlich weisen wir darauf hin, dass die in unseren Rechnungen enthaltenen Parameter \mathfrak{C}_0 , \mathfrak{C}_∞ , c_T , ξ , s^* , ν , μ , τ , γ und Θ messbare Größen sind. Viskosität ν und Temperaturleitfähigkeit Θ können aus den in der Literatur beschriebenen Messmethoden ermittelt werden (vgl. z. B. 7)). \mathfrak{C}_0 , \mathfrak{C}_∞ , c_T , ξ , s^* und γ kann man aus Experimenten über das statische Verhalten des Helium II entnehmen, wobei nach den bisherigen Erfahrungen ($1 - \xi s^* \approx s$, d. h. $s_s \approx 0$) gesetzt werden kann (vgl. 7)). Zur Bestimmung von τ und μ lassen sich Messungen der Schallabsorption heranziehen. Beim Vergleich der Messwerte mit der Rechnung sind die τ als verfügbare Parameter zu betrachten und die Konsistenz der Theorie hätte dann daraus zu folgen, dass sich die Werte von τ für alle Absorptionskoeffizienten als gleich erweisen.

Wie wir bereits erwähnten, würde die Kenntnis der Relaxationszeit Aussagen über die Umwandlung von Normal- in Superfluid zulassen.

Herrn Professor Dr. J. MEIXNER bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für viele klärende Diskussionen sehr zu Dank verpflichtet.

Herrn Professor Dr. E. BALDINGER und der Direktion der Firma Fr. Sauter AG. in Basel habe ich für ihr verständnisvolles Entgegenkommen während der Durchführung dieser Untersuchungen zu danken.

Literatur.

- 1) I. PRIGOGINE und P. MAZUR, *Physica* **17**, 661 (1951).
- 2) W. CZAJA, Dissertation, T. H. Aachen (1957).
- 3) S. R. DE GROOT, L. JANSEN und P. MAZUR, *Physica* **16**, 691 (1950).
- 4) S. R. DE GROOT, *Thermodynamics of irreversible Proc.*, North Holland Publ. Co. Amsterdam 1951.
- 5) L. TISZA, *Phys. Rev.* **72**, 838 (1947).
- 6) C. J. GORTER, *Physica* **15**, 285 (1949).
- 7) J. G. DAUNT und R. S. SMITH, *Rev. Mod. Physics* **26**, 175 (1954).
- 8) J. MEIXNER, *Ann. d. Physik* (5) **43**, 244 (1943); *Zschr. phys. Chem. B* **53**, 235 (1943).
- 9) J. MEIXNER, *Colloqu. over ultrason. Trill.*, Brüssel 1951; *Zschr. f. Physik* **131**, 465 (1952).
- 10) K. R. ATKINS und M. H. EDWARDS, *Phys. Rev.* **97**, 1429 (1955).
- 11) R. B. DINGLE, *Advances in Physics* **1**, 111 (1952); K. R. ATKINS, *Advances in Physics* **1**, 169 (1952).

Bericht über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft

in Neuchâtel, am 22. September 1957
im Rahmen der 137. Jahresversammlung
der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft.

Präsident: Prof. Dr. J. ROSSEL (Neuchâtel),

Vizepräsident: Prof. Dr. H. STAUB (Zürich),

Sekretäre: Prof. Dr. J. ACKERET (Zürich),

Dr. K. P. MEYER (Basel).

Geschäftlicher Teil.

Als ordentliche Mitglieder wurden aufgenommen: Die Herren FRITZ WIDDER (Basel), HANS PRIMAS (Zürich), FRITZ SEILER (Basel), Dr. J. A. BEUN (Zürich), LOTHAR SCHELLENBERG (Basel), LUC BERGER (Lausanne), ALAIN CROISIER (Adliswil ZH), JEAN DE PRINS (Neuchâtel), JEAN-PIERRE CHARLES (Baden), JAN HERRMANN (Neuchâtel).

Die nächste Tagung wird am 3./4. Mai 1958 in Romont stattfinden.

Wissenschaftlicher Teil.

Fünf Beiträge aus dem Gebiete der angewandten Physik erscheinen in der „Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik (ZAMP)“.

Mesure de l'effet piézooptique des cristaux KCl

par B. VITTOZ, M. MARTIN et R. MERCIER

(Laboratoire de Physique Technique EPUL, Lausanne).

Il a été décrit¹⁾²⁾ une méthode interférométrique à trois faisceaux permettant de mesurer une variation de chemin optique avec une précision de l'ordre de $\lambda/2000$. Nous avons utilisé cette méthode pour mesurer l'effet piézooptique du quartz³⁾⁴⁾.

Actuellement, nous appliquons à quelques détails près, cette méthode pour déterminer les coefficients piézooptiques de cristaux cubiques. Nous pensons que la prévision théorique de cet effet pourra être menée assez complètement dans le cas simple des cristaux du type NaCl, et pouvoir ainsi comparer les valeurs théoriques et expérimentales obtenues.

Les mesures ont été faites avec trois cristaux artificiels identiques de KCl de dimensions $10 \times 10 \times 10$ mm. fournis par le Laboratoire National d'Essais (Paris). Il faut évidemment éviter tout contact avec de l'eau, aussi le liquide intercalaire est constitué d'un mélange judicieux d'huile minérale fine et d'huile de cèdre.

Pour la longueur d'onde de la raie verte du mercure (5461 \AA), nous avons trouvé:

$$\Gamma_{11,11} = 4,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/N$$

$$\Gamma_{11,22} = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/N$$

POCKELS⁵⁾ n'a pu que mesurer la différence de ces coefficients, et il a trouvé:

$$\Gamma_{11,11} - \Gamma_{11,22} = 1,7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/N$$

pour la raie jaune du sodium, ce qui concorde assez bien avec nos mesures.

La pression maximum exercée est de 24 kg/cm^2 , ce qui correspond à une variation d'indice de l'ordre de 10^{-5} . Aux erreurs près de mesures, nous n'avons constaté aucun écart à la loi linéaire de la variation de l'indice.

Bibliographie.

- ¹⁾ B. VITTOZ, *Helv. Phys. Acta* **26**, 400 (1953).
- ²⁾ B. VITTOZ, *Rev. d'Opt.* **35**, 253—291 (1956).
- ³⁾ B. VITTOZ, *Helv. Phys. Acta* **27**, 502 (1954).
- ⁴⁾ B. VITTOZ, *Rev. d'Opt.* **35**, 468—480 (1956).
- ⁵⁾ F. POCKELS, *Lehrbuch der Kristalloptik*, édition Teubner, Berlin 1906, p. 482

Contribution à la théorie des propriétés optiques des cristaux ioniques parfaits

par B. VITTOZ (Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne).

Dans cette étude nous nous intéressons uniquement à la variation de l'indice de réfraction du cristal en fonction de certains *paramètres extérieurs*:

p_α = déformation élastique ou champ électrique,

l'indice α peut représenter symboliquement un ou plusieurs indices prenant chacun les valeurs 1, 2 et 3.

Nous avons montré¹⁾ l'étroite liaison entre l'indice de réfraction et le tenseur diélectrique ϵ^{ij} défini dans le domaine des fréquences optiques:

$$D^i = \epsilon^{ij} \bar{E}_j \quad (1)$$

où \bar{E} et \bar{D} sont les champs électriques macroscopiques de l'onde lumineuse plane.

L'énergie libre de Helmholtz F rapportée à l'unité de volume du cristal non déformé, et due au champ électrique haute-fréquence s'écrit:

$$F = -\vec{P} \cdot \vec{E} \quad \text{où} \quad \vec{P} = \text{champ de polarisation.} \quad (2)$$

Donc:

$$\frac{\partial F}{\partial E_i} = -P^i. \quad (3)$$

Mais:

$$D^i = \epsilon E^i + P^i. \quad (4)$$

En remplaçant P^i par sa valeur donnée par l'équation (4) et en tenant compte de la relation (1), on obtient:

$$\frac{\partial P^i}{\epsilon \partial E_j} = \frac{-\partial^2 F}{\epsilon \partial E_i \partial E_j} = \alpha^{ij} = \epsilon^{ij} - g^{ij} \quad (5)$$

$g^{ij} = \text{tenseur métrique.}$

En incluant le champ électrique haute-fréquence dans les paramètres extérieurs p_α , l'énergie libre pourra s'écrire suivant un développement limité relatif à ces paramètres au voisinage de l'état non sollicité $p_\alpha = 0$:

$$F = F_0 + F^\alpha p_\alpha + F^{\alpha\beta} p_\alpha p_\beta + F^{\alpha\beta\gamma} p_\alpha p_\beta p_\gamma + \dots \quad (6)$$

Le dernier terme écrit rendra compte de la variation du tenseur diélectrique, c'est-à-dire de la variation de l'indice de réfraction en fonction du paramètre déformation ou du champ électrostatique:

$$\Delta \epsilon^{ij} = -\frac{1}{\epsilon} F^{ij\gamma} p_\gamma. \quad (7)$$

Le problème est ainsi ramené au calcul de troisième approximation de l'énergie libre en fonction de certains paramètres.

D'après la statistique de BOLTZMANN, l'énergie libre est donnée par l'expression:

$$F = -kT \text{ Log } \sum_l \exp (-H'_l/kT) \quad (8)$$

où H'_l = valeur propre de l'Hamiltonien du système dans l'état quantique l .

L'indice l symbolise toutes les variables quantiques nécessaires à la définition d'un état quantique du système.

Comme nous considérons des systèmes cristallins du type NaCl, où chaque ion constituant le réseau est à couches électroniques complètes, nous prendrons l'approximation harmonique²⁾.

L'hamiltonien du système peut alors s'écrire:

$$H = E + V; \quad (9)$$

$$V = V_1 + V_2 + V_3 - \text{perturbation due aux champs extérieurs.} \quad (10)$$

Les termes V_1 , V_2 et V_3 sont respectivement fonctions de p_x , $p_x p_\beta$ et $p_x p_\beta p_\gamma$.

La valeur propre correspondante à l'état quantique l sera:

$$H'(l) = E'(l) + H'_1(l) + H'_2(l) + H'_3(l). \quad (11)$$

Le premier terme représente l'état du système non perturbé par les champs extérieurs, et les termes suivants sont calculés par la méthode classique des perturbations. L'introduction de ces valeurs dans l'expression (8) de l'énergie libre fera apparaître certaines moyennes sur tous les états quantiques l du système. Nous n'écrivons que le terme du troisième ordre en p_x de l'énergie libre:

$$F^{\alpha\beta\gamma} p_x p_\beta p_\gamma = \langle H'_3(l) \rangle_{\text{Av.}} + \frac{1}{kT} \langle H'_1(l) \rangle_{\text{Av.}} \cdot \langle H'_2(l) \rangle_{\text{Av.}} \\ + \frac{1}{2(kT)^2} \langle [H'_1(l)]^3 \rangle_{\text{Av.}}.$$

Dans le cas où le système est non dégénéré:

$$H'_1 = \langle E' | V_1 | E' \rangle; \quad E' = E'(l).$$

$$H'_2 = \sum_{E''} \frac{\langle E' | V_1 | E'' \rangle \langle E'' | V_1 | E' \rangle}{E' - E''} = \langle E' | V_2 | E' \rangle.$$

$$H'_3 = \sum_{E'''} \frac{1}{E' - E'''} \langle E''' | V_1 | E' \rangle \sum_{E''} \frac{1}{E' - E''} \langle E' | V_1 | E'' \rangle$$

$$\langle E'' | V_1 | E''' \rangle = H'_1 \sum_{E''} \frac{1}{(E' - E'')^2} \langle E' | V_1 | E'' \rangle \langle E'' | V_1 | E' \rangle + 2 \Re$$

$$\sum_{E''} \frac{1}{E' - E''} \cdot \langle E' | V_1 | E'' \rangle \langle E'' | V_2 | E' \rangle + \langle E' | V_3 | E' \rangle.$$

Bibliographie.

¹⁾ B. VITTOZ, Rev. d'Opt. **35**, 253—291 (1956).

²⁾ M. BORN und K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford 1954.

**Structure macromosaïque des cristaux:
représentation géométrique et étude par les rayons X**

par J.-P. JAN (Neuchâtel, Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères).

Les cristaux réels peuvent être formés de blocs cristallins aux dimensions macroscopiques, de l'ordre du millimètre, dont les réseaux présentent des écarts d'orientation dépassant parfois le degré. C'est ce qu'on nomme la structure macromosaïque, par opposition à la structure micromosaïque, dont les blocs sont de l'ordre du micron, et où les désorientations sont de l'ordre de la minute. La macromosaïque entraîne une séparation en plusieurs composantes des taches de Laue en retour, alors que la micromosaïque ne produit qu'un élargissement des taches de diffraction des rayons X¹⁾.

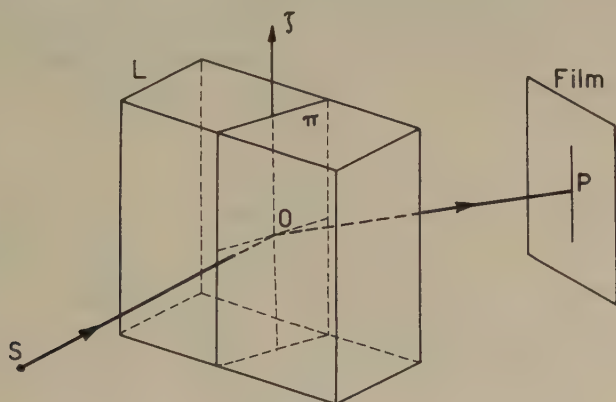


Fig. 1.

Mesure des désorientations du réseau cristallin par la méthode de GUINIER et TENNEVIN²⁾. Les dimensions de la lame cristalline L sont fortement exagérées.

Au cours d'une étude des défauts de croissance des rubis et corindons artificiels par la première méthode de GUINIER et TENNEVIN²⁾, nous avons utilisé, pour représenter la macromosaïque, une méthode géométrique qui fait l'objet de cette note.

Considérons deux blocs de la macromosaïque. Les orientations différant assez peu, l'un des réseaux peut être amené en coïncidence avec l'autre par une rotation spatiale, qui se réduit en première approximation à une rotation $\vec{\omega}$ d'un petit angle autour d'un axe.

Considérons maintenant un ensemble de blocs. Nous attribuons à chaque bloc un vecteur $\vec{\omega}$, qui mesure son écart par rapport au réseau moyen. Tous ces vecteurs, reportés à partir d'une origine commune, remplissent un volume limité par une surface Σ , qui donne une image des désorientations. Σ est une sphère si les dés-

orientations sont réparties au hasard; si au contraire les désorientations sont axiales, c'est-à-dire correspondent uniquement à des rotations autour d'un axe, Σ se réduit à un segment de droite.

Les rayons X permettent une étude indirecte de Σ . Dans la méthode de GUINIER et TENNEVIN (Fig. 1), un faisceau polychromatique de rayons X, issu d'une source ponctuelle S , vient frapper une lame cristalline mince L sous une incidence voisine de la normale. Les plans réticulaires verticaux parallèles au plan π produisent un faisceau diffracté qui converge dans le plan horizontal. Un film placé à distance convenable enregistre une verticale mince si le cristal est parfait. Les désorientations des plans π entraînent un élargissement de la tache. La largeur de tache est une mesure des composantes des vecteurs-désorientation $\vec{\omega}$ dans la direction $O\zeta$, normale au plan d'incidence des rayons X.

En reportant de part et d'autre d'une origine commune les largeurs de tache dans les directions $O\zeta$, pour diverses familles de plans

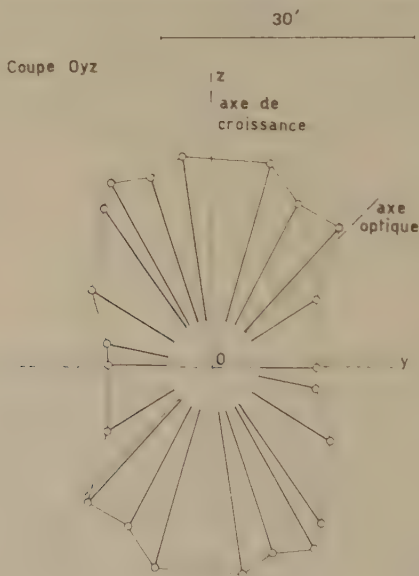


Fig. 2.

Corindon artificiel: coupe de la surface Σ' par le plan contenant l'axe optique et l'axe de croissance. La forme typique de la courbe correspond à une prépondérance des désorientations par rotations autour de l'axe de croissance.

réticulaires, on n'obtient pas directement la surface Σ , mais une surface Σ' qui est le lieu géométrique des pieds des perpendiculaires menées de l'origine sur les plans tangents à Σ . Σ' est confondue

avec Σ si cette dernière est une sphère. Pour des désorientations axiales, Σ' est formé de deux sphères.

Dans la réalité, on observe souvent une prépondérance des désorientations autour d'un axe privilégié. Σ présente alors une forme allongée qui peut se rapprocher d'un ellipsoïde de révolution, et Σ' possède une section méridienne rappelant une lemniscate (Fig. 2). L'étude des taches de diffraction produites par une lame cristalline fournit une coupe de la surface Σ' par le plan de cette lame.

Nous avons étudié des corindons et rubis artificiels préparés selon le procédé de VERNEUIL. Trois coupes orthogonales entre elles ont été effectuées, et ont révélé une forte prédominance de désorientations par rotations autour de l'axe de croissance (Fig. 2). Un résultat semblable avait déjà été trouvé par d'autres auteurs, sur des monocristaux d'étain³⁾ et de chlorure de sodium⁴⁾ entre autres. Les désorientations observées sur le corindon sont de l'ordre de 30', mais peuvent exceptionnellement atteindre 4°. Sur les rubis, elles ne sont que de quelques minutes. Les détails des résultats expérimentaux sont en cours de publication⁵⁾.

Bibliographie.

- ¹⁾ U. M. MARTIUS, Progress in Metal Physics **5**, 279 (1954); P. B. HIRSCH, *ibid.* **6**, 236 (1956).
- ²⁾ A. GUINIER et J. TENNEVIN, Acta Cryst. **2**, 133 (1949).
- ³⁾ E. TEGHTSOONIAN et B. CHALMERS, Canad. J. Phys. **29**, 370 (1951); **30**, 388 (1952).
- ⁴⁾ D. A. JONES et T. SMITH, Proc. Phys. Soc. B **69**, 878 (1956).
- ⁵⁾ J.-P. JAN, Bulletin Annuel de la Société Suisse de Chronométrie et du Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères, 1957; à paraître.

Défauts ponctuels dans les rubis

par P. DINICHERT (Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères, Neuchâtel).

Le rubis est une pierre précieuse non seulement intéressante par ses applications industrielles, mais instructive aussi pour la connaissance du corps solide. Il peut être produit artificiellement selon le procédé de Verneuil. Sa coloration, allant du rose pâle au rouge foncé, est obtenue en adjoignant de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 à l'alumine Al_2O_3 , qui, elle, donne le corindon incolore. On peut conférer d'autres propriétés encore à ces gemmes par diverses adjonctions, utilisées de manière essentiellement empirique jusqu'ici. Nous avons cherché à calculer et à vérifier expérimentalement les perturbations que des substances étrangères, telles que le Cr_2O_3 , incorporées au

corindon y provoquent. Plusieurs travaux*) traitent des problèmes analogues; ils se rapportent plutôt aux métaux, et la confrontation avec l'expérience n'est pas toujours immédiate.

On sait que le Cr se substitue de façon isomorphe au Al. Son oxyde, rhomboédrique comme celui du Al, a une maille de 13% plus volumineuse que ce dernier. Les mailles « parasites » de Cr_2O_3 se trouvent donc enserrées dans le réseau de Al_2O_3 . Il en résulte des déformations et partant des contraintes. On les calcule aisément moyennant certaines suppositions simplificatrices, à savoir la continuité et l'isotropie du milieu, ainsi que la sphéricité du noyau de Cr_2O_3 et de la gaine de Al_2O_3 dans laquelle il est frotté. Le diamètre de l'inclusion nous semble ici moins arbitraire que dans le cas des métaux. Des grandeurs atomiques, cristallographiques et élastiques qui interviennent, seule n'est pas connue la compressibilité du Cr_2O_3 compact. Nous avons déduit, par analogie avec des substances dont la compressibilité est mesurée tant pour le composé que pour les constituants, une valeur plus vraisemblable que celle qui consiste à prendre, en première approximation, la même compressibilité pour le noyau et l'enveloppe. D'intéressantes constatations ont été faites en prospectant systématiquement les constantes élastiques à ce point de vue. Le choix des solutions des équations différentielles, établies donc pour la symétrie sphérique, est dicté par les conditions aux limites. Celles-ci montrent qu'il faut tenir compte d'un *champ élastique* dit *image*, qui a d'ailleurs donné lieu à des controverses. Nos expériences parlent en faveur de son maintien.

Le calcul révèle notamment que la *densité* de l'enveloppe décroît, que cette diminution est indépendante de la distance du centre du défaut, qu'elle résulte uniquement des termes image et qu'elle compense partiellement l'accroissement de densité dû à la compression du noyau et du remplacement de ses atomes Al par des atomes Cr. La comparaison avec nos mesures de densité montre un très bon accord lorsqu'on admet que les mailles de Cr_2O_3 sont isolées, c'est-à-dire que le colorant est fortement dispersé.

D'autre part, la matière doit se désagréger si dans toute la gangue de Al_2O_3 les contraintes excèdent la tension de rupture. Or, c'est précisément le cas pour des tencurs en Cr_2O_3 dépassant 2,4%. On peut rapprocher ce résultat de la constatation pratique que pour des concentrations de colorant de quelques pour-cents, les pierres deviennent friables, voire impossibles à fabriquer. Il s'agirait là en quelque sorte d'une *limite de solubilité* liée à une instabilité mécanique.

On trouve, en tenant compte de la quantité de matière affectée par les déformations locales, comprenant des contractions radiales

et des extensions tangentielle, une dilatation moyenne du *réseau cristallin* de Al_2O_3 , conforme évidemment à sa diminution de densité. La valeur d'environ $20_{/100}$ pour 2% de Cr_2O_3 est en bon accord avec des mesures provisoires des constantes réticulaires, faites aux rayons X par S. STEINEMANN.

La *luminescence* est un autre phénomène affecté par des irrégularités du réseau. Nous avons étudié, en particulier, la largeur d'une raie de fluorescence (6590 \AA), excitée par de la lumière ultra-violette, et constaté qu'elle augmentait avec la teneur en Cr_2O_3 (de 75% pour 2% de Cr_2O_3).

Enfin, en tenant compte du volume et de la forme de la maille cristalline ainsi que de la compressibilité des autres substances isomorphes du Al_2O_3 , nous avons cherché à prévoir leurs effets mécaniques en tant qu'*adjonctions* au corindon, en nous fondant sur les considérations ci-dessus. La comparaison qualitative avec les observations pratiques, là où elle a été possible, s'est souvent avérée probante.

*) *Bibliographie.*

F. R. N. NABARRO, Proc. Roy. Soc. **A 175**, 519 (1940).

J. D. ESHELBY, J. Appl. Phys. **25**, 255 (1954).

J. D. ESHELBY, Acta Met. **3**, 487 (1955).

R. A. ORIANI, Acta Met. **4**, 15 (1956).

C. CRUSSARD, Acta Met. **4**, 555 (1956).

J. D. ESHELBY, Solid State Physics **3**, 79 (1956).

Caractère de la conductivité électrique de la glace

par J. C. DECROLY, H. GRÄNICHER et C. JACCARD

(Institut de Physique, E. P. F., Zurich).

Comme beaucoup d'isolateurs, la glace montre une faible conductivité électrique qui subsiste même avec des tensions continues, se maintenant à un état de régime stable et reproductible. La nature de la glace impose naturellement à l'esprit l'hypothèse d'un courant ionique analogue à celui de l'eau, et dû dans la glace pure à des ions OH_3^+ et OH^- . Toutefois, toujours par analogie avec d'autres isolateurs, la glace pourrait être un conducteur électronique avec une activation thermique suffisante. La limite d'absorption optique a été mesurée en 1936¹⁾ et se situe vers 1670 \AA . Cela correspond à une zone interdite de 7,42 eV et la largeur de cette zone exclut une conductivité intrinsèque. Des mesures de thermoluminescence effectuées ces dernières années²⁾ ont permis de déterminer un niveau de

trappes d'une profondeur de 0,32 eV. L'existence possible de niveaux dus aux impuretés inévitables ne permet pas d'exclure a priori une conductivité électronique extrinsèque et c'est pour en déterminer l'importance que des mesures quantitatives d'électrolyse ont été faites.

ELECTROLYSE DE LA GLACE COULOMETRE

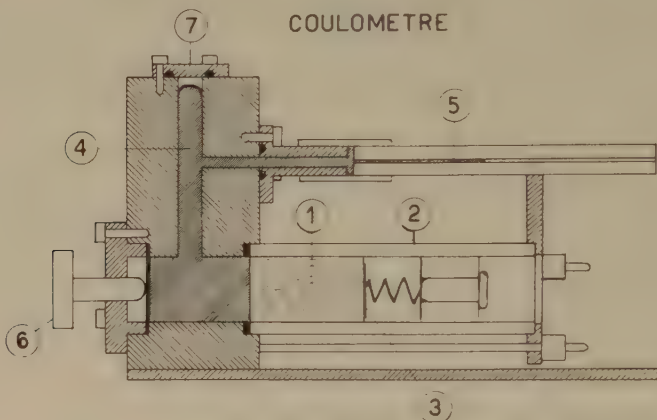


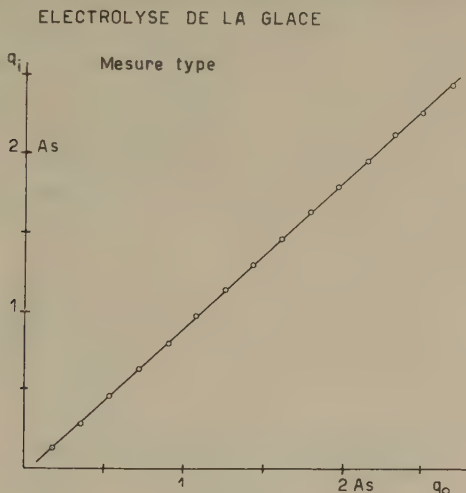
Fig. 1.

Dans l'appareil utilisé (fig. 1), le cristal de glace cylindrique 1 est collé dans un tube de plexiglas 2. Sur chaque face, une mince couche d'acide fluorhydrique entre le cristal et l'électrode assure un passage du courant continu sans formation de charge spatiale (électrode sandwich)³). Une des électrodes est en platine 3 et l'autre est une masse de mercure 4 qui monte dans un capillaire de verre 5 lors du dégagement des gaz. Cette disposition permet de mesurer des volumes de l'ordre du mm^3 , ce qui est indispensable à cause de la grande résistance du cristal. Le courant total qui passe à travers le cristal est stabilisé à 0,1% par compensation (galvanomètre + cellule photoélectrique) et la somme des erreurs sur le temps, la réduction aux conditions normales et le volume de gaz se monte environ à 3%. Des essais ont été faits avec le mercure comme anode, mais le dégagement d'oxygène est trop faible, car la surface de mercure se couvre d'une couche d'oxyde. Aussi n'avons-nous mesuré ultérieurement que le dégagement d'hydrogène à -10°C , avec de la glace pure presque monocristalline.

Les mesures typiques (fig. 2) montrent que le courant ionique n'atteint pas son régime immédiatement. La petite perte du début est due probablement à une solution ou adsorption du gaz. Après un certain temps (env. 10 min) le rapport courant ionique/courant

total est de 95 à 100%, ce qui dans le domaine d'erreur permet de conclure à un courant pratiquement ionique.

Cependant sous certaines conditions, et spécialement lorsque le courant total est petit (c'est-à-dire $50 \mu\text{A}$ au lieu de $300 \mu\text{A}$) ce rapport tombe jusqu'à 50% et la perte semble dépendre plus ou moins de la température et de la concentration de HF aux électrodes, mais le manque de reproductibilité indique plutôt une fuite due à une cause fortuite. Pour contrôler ceci, nous avons remplacé l'électrode de platine par une amenée d'hydrogène (environ 10 mm Hg



de suppression), et mesuré le passage des gaz. On obtient un débit qui correspond quantitativement à la perte observée. Ayant répété l'expérience en amenant l'hydrogène directement à l'intérieur du cristal par un tube de verre scellé dans la glace, le débit tombe à zéro. Ainsi la fuite a lieu en surface entre la glace et le tube en plexiglas, celui-ci se dilatant légèrement lors de son montage.

Des mesures qualitatives d'électrolyse avec de la glace contenant de l'acide fluorhydrique ont été déjà effectuées⁴⁾, mais les résultats ci-dessus confirment nettement l'existence du caractère ionique de la conductivité de la glace pure.

Bibliographie.

- 1) CASSELL, Proc. Roy. Soc. A **153**, 154 (1936).
- 2) GROSSWEINER et MATHESON, J. Chem. Phys. **22**, 1514 (1954).
- 3) GRÄNICHNER, JACCARD, SCHERRER et STEINEMANN, Disc. Farad. Soc. **23**, 50 (1957).
- 4) WORKMAN, TRUBY et DROST-HANSEN, Phys. Rev. **94**, 1073 (1954) (Letter).

Croissance et raffinage contrôlés de cristaux de glace

par J. C. DECROLY et C. JACCARD
(Institut de Physique, E. P. F., Zurich).

Pour des mesures de constante diélectrique et de conductivité, nous avons dû chercher à produire des cristaux de glace soit chimiquement très purs, soit avec une quantité connue d'une impureté déterminée, et si possible des monocristaux d'orientation choisie. Des essais de raffinage par zone ont été abandonnés, car la différence de volume entre la glace et l'eau cause une trop grande variation de la géométrie. Il ne reste que la recristallisation en tube vertical depuis le bas où le volume d'eau peut se déplacer librement vers le haut. Dans l'appareil utilisé, la glace est produite dans des tubes de polyéthylène très minces, ayant un fond de plexiglas avec un étranglement et un capillaire. Ces tubes sont descendus lentement dans un liquide réfrigérateur (-10 à -40°C) avec un relais actionné par un générateur d'impulsions, ce qui donne des vitesses de croissance de $0,1$ à $50\ \mu/\text{sec}$.

Lors de la cristallisation, la phase solide repousse les impuretés dans le liquide, et il se forme dans celui-ci à l'interface une couche de concentration élevée. Comme la concentration dans la glace (c_G) est approximativement toujours une fraction $1/S$ de celle de l'eau (c_E), on obtient par une application simple de l'équation de diffusion à un tube infiniment long une concentration maximale de Sc_0 à l'interface, où c_0 est la concentration primitive de l'eau. La glace a alors la concentration $Sc_0 \cdot 1/S$, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de ségrégation effective. L'épaisseur de la couche impure est

$$\lambda = D/v$$

$$\begin{array}{ll} D = \text{coefficient de diffusion ionique dans l'eau} & \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec} \\ v = \text{vitesse de croissance} & \sim 10^{-4} \text{ cm/sec} \end{array}$$

ce qui donne

$$\lambda = 1 \text{ mm.}$$

Cette considération est donc valable pour des cristaux plus grands que 1 cm (excepté au début et à la fin du cristal). Si on veut observer une ségrégation, il faut choisir une vitesse assez lente (plus petite que 10^{-6} cm/sec) ou alors détruire la couche impure par brassage.

Nous avons d'abord essayé de provoquer une convection thermique en chauffant la surface extérieure du tube de polyéthylène, mais le brassage est insuffisant. Ensuite des essais avec un faisceau d'ultrasons ont été également abandonnés, car la chaleur dégagée par le piezocristal était trop grande. Enfin nous avons obtenu des

résultats satisfaisants en brassant la solution avec une hélice en métal recouverte de polyéthylène mue par un arbre flexible en nylon.

Pour contrôler la concentration, nous avons mesuré dans une petite cellule étalonnée la résistivité des cristaux fondus (à 0°C , 1 kc) et comme cette méthode apporte des impuretés supplémentaires, nous avons dû choisir des concentrations de départ élevées (env. $10^{-3} n \text{ HF}$).

Les mesures (fig. 1) montrent que pour une vitesse de $50 \mu/\text{sec}$ le raffinage est pratiquement nul, mais pour une vitesse de $2,5 \mu/\text{sec}$

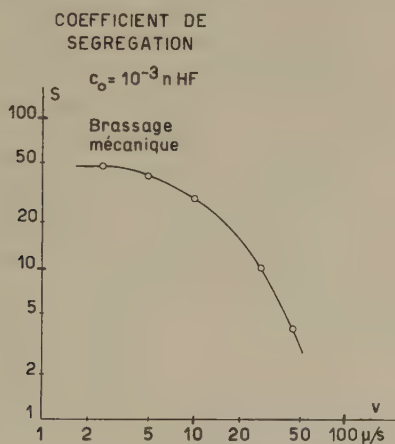


Fig. 1.

la concentration de la glace est environ 50 fois plus petite que celle de la solution. Un tel résultat nécessiterait sans brassage une vitesse cent fois plus faible et une prolongation inutile du temps de croissance.

Il a été jusqu'à présent impossible de produire des cristaux transparents avec une concentration de HF supérieure à $10^{-2} n$. Les essais se poursuivent avec d'autres impuretés et la production de monocristaux très purs.

Nous remercions M. R. C. HIMES du Battelle Memorial Institute de Columbus et M. le Prof. H. A. SMITH de l'Université du Tennessee de leurs communications personnelles concernant ce sujet.

Un de nous, J. C. D., remercie également l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (Bruxelles) qui lui a offert la possibilité d'effectuer ces travaux à l'E.P.F.

Les propriétés électriques du sélénide d'argent Ag_2Se

par G. BUSCH et P. JUNOD (Laboratoire de physique du corps solide, EPF., Zurich).

Cette combinaison fut préparée de façon stœchiométrique par fusion sous vide des composantes dans des creusets de quartz. Les échantillons furent ensuite purifiés par fusion zonale. Des mesures de conductibilité électrique et d'effet Hall effectuées entre les températures de l'air liquide et 500°C montrent que le mode de conductivité dans les deux phases cristallines que présente cette substance est différent.

En effet, dans la phase inférieure, qui d'après BOETTCHER¹⁾ est tétragonale à face centrée, Ag_2Se est un semi-conducteur possédant une énergie d'activation $\Delta E_0 = 0.075\text{ eV}$. La valeur absolue de la conductibilité σ est élevée et, à 20°C , atteint $10^3\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, tandis que la constante de Hall R est égale à environ $2\text{ cm}^3/\text{Clb}$.

Si par contre la température devient supérieure à 133°C , la cellule élémentaire se contracte et devient cubique centrée intérieurement. Parallèlement, la conductibilité électrique augmente brusquement, et sa variation avec la température devient comparable à celle d'un métal. La constante de Hall subit une discontinuité semblable, à savoir une diminution brusque d'un facteur 3, ce qui montre une augmentation correspondante de la densité des porteurs de charges. Dans un intervalle de 200° environ, domaine dans lequel la phase cubique centrée intérieurement est stable, la constante de Hall est pratiquement indépendante de la température.

La mobilité des porteurs de charges, égale au produit de R et de σ , est d'environ $2000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ sec}^{-1}$ à la température ambiante, et varie proportionnellement à $1/T$ dans la phase supérieure.

Pour être sûr d'avoir à faire à une conductivité électronique pure, nous avons mesuré la variation magnétique de la résistance, et l'avons comparée à la valeur obtenue par calcul à partir de R et de σ . Le résultat confirme les mesures de REINHOLD²⁾ et WAGNER³⁾: il n'y a pas de conductibilité ionique mesurable dans Ag_2Se .

Nous croyons donc que le sélénide d'argent, semiconducteur jusqu'à 133°C , présente dans sa phase supérieure un mode de conductivité métallique. De nombreuses mesures magnétiques et optiques sont cependant encore nécessaires pour établir ce résultat de façon définitive.

Bibliographie.

- 1) A. BOETTCHER, G. HAASE et H. TREUPEL, Z. angew. Phys. **7**, 478—487 (1955).
- 2) H. REINHOLD et H. MÖHRING, Z. Phys. Chem. **B 38**, 221 (1937, 8); **B 38**, 245 (1937, 8).
- 3) C. WAGNER, Z. Phys. Chem. **B 21**, 42 (1933); **B 23**, 469 (1933).

Oszillatorische magnetische Widerstandsänderung von n -Typ InSb bei tiefen Temperaturen und hohen Feldstärken

VON G. BUSCH, R. KERN

(Laboratorium für Festkörperphysik ETH., Zürich), und

B. LÜTHI

(Institut für Kalorische Apparate und Kältetechnik ETH., Zürich).

Wir haben die Widerstandsänderung einer einkristallinen n -Typ InSb-Probe ($n = 6,2 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$) in einem transversalen Magnetfeld bis 100 kGauss bei $4,2^\circ \text{K}$ und 80°K nach einer neuen Methode gemessen. Diese gestattet die kontinuierliche Aufzeichnung einer oszillatorischen Feldabhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung, wie sie seit der Entdeckung von DE HAAS *et al.*¹⁾ neuerdings auch an InSb von FREDERIKSE und HOSLER²⁾ bzw. KANAI und SASAKI³⁾ durch statische Messungen gefunden worden ist. Das Magnetfeld wird von einer eisenfreien Feldspule, die in flüssiges He bzw. flüssige Luft taucht, durch Kondensatorentladung erzeugt⁴⁾. Eine dem Feldstrom proportionale Spannung bestimmt die x -Ablenkung eines Kathodenstrahloszillographen, während der Spannungsabfall längs der gleichstromdurchflossenen Probe dem y -Verstärker zugeführt wird. Die im Messkreis störend auftretende Induktionsspannung wird mittelst einer Hilfseinrichtung kompensiert.

Die Aufnahmen bei 80°K zeigen folgenden Verlauf der relativen magnetischen Widerstandsänderung $\Delta\rho/\rho_0$ als Funktion der Feldstärke H : für Felder unterhalb 20 kGauss ist die Kurve nach oben gekrümmt und verläuft oberhalb 20 kGauss ungefähr linear mit H . Für 20 und 70 kGauss betragen die $\Delta\rho/\rho_0$ -Werte 0,83 bzw. 4,5, wobei die Geometrie der Probe den Absolutwert beeinflussen kann⁵⁾.

Im Gegensatz zum glatten Kurvenverlauf bei 80°K zeigen die Messungen bei $4,2^\circ \text{K}$ unterhalb 40 kGauss eine unverkennbare oszillatorische Komponente. Oberhalb 40 kGauss verläuft die Kurve glatt. Zwischen 40 und 60 kGauss ist $\Delta\rho/\rho_0 \sim H^2$, von 70 bis 100 kGauss verläuft $\Delta\rho/\rho_0$ ungefähr linear mit H . Für 10, 50 und 100 kGauss betragen die $\Delta\rho/\rho_0$ -Werte 0,24, 5,9 bzw. 21,5. Extrapolieren wir das Kurvenstück zwischen 40 und 60 kGauss unter Annahme eines H^2 -Gesetzes nach niedrigeren Werten und bilden die Differenz gegenüber den gemessenen $\Delta\rho/\rho_0$ -Werten, so erhalten wir als oszillatorischen Anteil eine Kurve, die bei 20 kGauss ein Maximum durchläuft und deren Nulldurchgänge ungefähr bei 13 und 37 kGauss liegen.

Diese oszillatorische Feldabhängigkeit, welche bei Transportphänomenen⁶⁾ wie auch bei der magnetischen Suszeptibilität⁷⁾ auftreten kann, lässt sich auf die Quantelung der Energiezustände im

Magnetfeld zurückführen. Nach LANDAU u. a.⁸⁾ kann dieser oszillatorische Anteil der quasifreien Elektronen im wesentlichen durch eine modulierte gedämpfte Schwingung von der Form

$$e^{-\pi^2 \frac{kT}{\mu^* H}} \sin \left(2\pi \frac{\zeta}{2\mu^* H} + \vartheta \right)$$

dargestellt werden, wobei μ^* das effektive Bohrsche Magneton, ζ die Fermi-Grenzenergie und ϑ einen Phasenwinkel bedeuten. In der $1/H$ -Darstellung beträgt die Periode $2\mu^*\zeta$. Die Auswertung unserer Messungen liefert $(2\mu^*\zeta)_{\text{exp.}} = 0.10 \pm 0.02 [\text{kGauss}]^{-1}$, wobei die Fehlerschranke die Willkür der Extrapolation berücksichtigt.

Andererseits lässt sich ζ bzw. $2\mu^*\zeta$ unter Annahme starker Entartung des Elektronengases aus der Ladungsträgerkonzentration n berechnen. Unter der Voraussetzung kugelförmiger ζ -Fläche lässt sich zeigen, dass

$$\frac{2\mu^*}{\zeta} = \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{2/3} \cdot \frac{4m}{h^2} \mu_B \cdot n^{-2/3}$$

wobei m , h und μ_B die übliche Bedeutung haben. Unter dieser Voraussetzung ist die Periode unabhängig von der effektiven Masse. Durch Einsetzen der aus Halleffektmessungen bestimmten Ladungsträgerkonzentration erhalten wir $(2\mu^*\zeta)_{\text{ber.}} = 0.09 [\text{kGauss}]^{-1}$ in befriedigender Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert.

Literatur.

- 1) L. SCHUBNIKOW und W. J. DE HAAS, *Nature* **126**, 500 (1930).
- 2) H. P. R. FREDERIKSE und W. R. HOSLER, *Canad. J. Phys.* **34**, 1377 (1956).
- 3) Y. KANAI und W. SASAKI, *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 1017 (1956).
- 4) J. L. OLSEN, *Helv. Phys. Acta* **26**, 798 (1953).
- 5) H. WELKER und H. WEISS, *Solid State Physics* **3**, 1 (1956).
- 6) Siehe z. B. T. G. BERLINCOURT und M. C. STEELE, *Phys. Rev.* **98**, 956 (1955).
- 7) D. SHOENBERG, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **245**, 1 (1952).
- 8) G. ZIL'BERMAN, *Soviet Phys. JETP* **2**, 650 (1956).

Über die Feldparameter der galvano- und thermomagnetischen Transversaleffekte in Ferromagneten

von G. BUSCH, F. HULLIGER und R. JAGGI
(Laboratorium für Festkörperphysik ETH., Zürich).

Die vier Transversaleffekte (Hall-, Ettingshausen-, Righi-Leduc- und Ettingshausen-Nernst-Effekt) sind bei Ferromagneten nicht proportional zur magnetischen Induktion B . Beim Nickel stellte schon HALL 1881 eine Art Sättigung des Hall-Effektes fest, d. h.

nach einem anfänglich steilen linearen Anstieg geht die E_H (B)-Kurve nach Erreichen der magnetischen Sättigung der Probe in eine zweite, flachere Gerade über. Nach PUGH¹⁾ beschreibt man dieses Verhalten durch zwei Hall-Koeffizienten, einen „ordentlichen“ (R_0) und einen „ausserordentlichen“ (R_1)

$$E_H/j = R_0 \mu_0 H + R_1 M \quad (1)$$

oder mit Hilfe eines „Feldparameters“ α_R

$$E_H/j = R_0 (\mu_0 H + \alpha_R M), \quad \alpha_R = \frac{R_1}{R_0}. \quad (2)$$

Die übrigen Transversaleffekte zeigen die gleiche Feldabhängigkeit. Es lassen sich daher ebenfalls ordentliche (P_0, S_0, Q_0) und ausserordentliche Koeffizienten (P_1, S_1, Q_1) einführen. Mit Hilfe der entsprechenden Feldparameter ($\alpha_P, \alpha_S, \alpha_Q$) können die Effekte formal auf die Wirkung eines „effektiven inneren Feldes“ $B_{\text{eff}} = \mu_0 H + \alpha M$ zurückgeführt werden. Um abzuklären, ob für alle Effekte dasselbe effektive Feld massgebend ist, verglichen wir aus älteren Literaturdaten berechnete Werte für die Feldparameter²⁾. Die Auswertungen ergeben für Nickel $\alpha_R \approx \alpha_S$, hingegen $\alpha_Q > \alpha_R$, wobei

$$\alpha_Q/\alpha_R \approx 1,5 \dots 2.$$

Bei Nichrom jedoch scheint $\alpha_Q < \alpha_R$

$$(T = 368^\circ \text{ K: } \alpha_Q/\alpha_R \approx 0,7).$$

Für Eisen und Kobalt sind aus den vorhandenen Messungen ausser α_R keine Feldparameter bestimmbar. Wir können aber auf indirektem Weg etwas über diese Parameter erfahren. Für gewöhnliche Metalle sind die Koeffizienten über die elektrische bzw. thermische Leitfähigkeit verknüpft:

$$S = \sigma R \quad (3)$$

$$Q_{is} = \frac{\lambda}{T} P \quad (4)$$

Aus den Herleitungen von (3) und (4) geht hervor, dass korrekterweise gilt (wichtig auch im Falle des Wismuts):

$$(SB) = \sigma (RB) \quad (5)$$

$$(QB) = \frac{\lambda}{T} (PB) \quad (6)$$

Für Ferromagneten gehen nun (5) und (6) über in

$$S_0 \mu_0 H + S_1 M = \sigma (R_0 \mu_0 H + R_1 M) \quad (7)$$

$$Q_0 \mu_0 H + Q_1 M = \frac{\lambda}{T} (P_0 \mu_0 H + P_1 M) \quad (8)$$

Da (7) und (8) für beliebiges Magnetfeld gelten, müssen die Beziehungen (3) und (4) für die ordentlichen wie für die ausserordentlichen Koeffizienten einzeln erfüllt und die entsprechenden Feldparameter gleich sein ($\alpha_R = \alpha_S$ und $\alpha_Q = \alpha_P$). Die vorhandenen Messungen erlaubten nur bei Nickel eine Überprüfung von (3) für beide Koeffizienten. Die experimentellen Daten lassen auf $\alpha_R \approx \alpha_S$ schliessen. Für Eisen und Kobalt sind die Beziehungen (3) und (4) für die ausserordentlichen Koeffizienten befriedigend erfüllt. Unter der Annahme, dass die ordentlichen Koeffizienten durch die Elektronentheorie der Metalle erklärt werden, dürfen wir (3) und (4) auch für diese Koeffizienten als erfüllt ansehen. Dies bedeutet aber, dass für Eisen, Kobalt und Nickel im untersuchten Temperaturgebiet gilt:

$$\alpha_R \approx \alpha_S \quad \text{und} \quad \alpha_Q \approx \alpha_P.$$

Aus den vorliegenden Daten kann man den Schluss ziehen, dass die Feldparameter für alle Effekte mindestens grössenordnungsmässig gleich sind. Präzisere Aussagen lassen sich wohl erst auf Grund sorgfältiger Messungen aller Effekte an derselben Probe über den gesamten ferromagnetischen Temperaturbereich machen.

Literatur.

1) E. M. PUGH, Phys. Rev. **36**, 1503 (1930).

2) G. BUSCH, F. HULLIGER und R. JAGGI, Helv. Phys. Acta **30**, im Druck (1957).

Effets Hall et Righi-Leduc dans les ferromagnétiques

par D. RIVIER (Laboratoire de Physique de l'Université de Lausanne).

1. Les deux effets Hall et Righi-Leduc peuvent être décrits en partant des équations de MEIXNER¹⁾

$$J_i^{Q*} = \sum_{\kappa} (\lambda_{i\kappa} G_{\kappa} - \Pi_{i\kappa} J_{\kappa}) \quad i, \kappa = 1, 2, 3 \quad (1)$$

$$E_i^* = \sum_{\kappa} (\varepsilon_{i\kappa} G_{\kappa} + \varrho_{i\kappa} J_{\kappa})$$

qu'on peut écrire aussi:

$$J_i^{Q*} = \sum_{\kappa} (K_{i\kappa} G_{\kappa} + w_{i\kappa} E_{\kappa}^*) \quad (K) = (\lambda - \Pi \gamma \varepsilon), (w) = -\Pi \gamma \quad (1a)$$

avec

$$J_i = \sum_{\kappa} (\tau_{i\kappa} G_{\kappa} + \gamma_{i\kappa} E_{\kappa}^*) \quad (\tau) = (-\gamma \varepsilon), \quad (\gamma) = (\varrho)^{-1}$$

et où l'on utilise les notations

$$\vec{J}^{Q*} = \vec{J}^Q - \frac{\varepsilon}{c} \vec{J} \quad \vec{J} \text{ densité de courant électrique}$$

$$\vec{G} = -\text{grad } T \quad \vec{J}^Q \text{ densité de courant d'énergie}$$

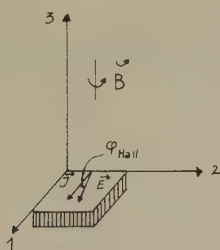
$$\vec{E}^* = \vec{E} - \text{grad } \frac{\xi}{e} \quad e (< 0) \text{ charge de l'électron}$$

\vec{E} champ électrique ξ enthalpie libre de l'électron

λ_{ik} , Π_{ik} , ε_{ik} et ϱ_{ik} sont les tenseurs conductivité calorifique, de Peltier, pouvoir thermoélectrique et résistivité électrique. Dans un milieu isotrope et en l'absence de champ d'induction magnétique extérieur, ces tenseurs se réduisent à des multiples du symbole de KRONECKER δ_{ik} .

2. L'effet Hall isotherme²⁾ s'obtient en plongeant une plaque métallique située dans le plan 12 (voir la figure 1) dans un champ d'induc-

EFFET HALL ISOTHERME



EFFET RIGHI - LEDUC

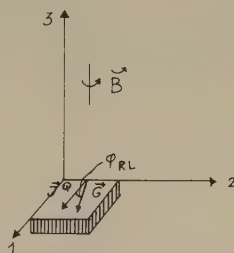


Fig. 1.

tion magnétique uniforme $\vec{B} = (0, 0, B)$ avec les conditions

$$\vec{G} = 0 \quad \vec{J} = (J, 0, 0) \quad (2)$$

Alors, par (1)

$$\begin{cases} E_1 = \varrho_{11} J \\ E_2 = \varrho_{21} J \end{cases} \quad \text{avec} \quad R = \frac{\varrho_{21}}{B}, \text{ constante de Hall.} \quad (3)$$

L'angle φ_{Hall} entre les vecteurs \vec{E} et \vec{J} est donné par

$$\text{tg } \varphi_{\text{Hall}} = \frac{E_2}{E_1} = - \frac{\gamma_{21}}{\gamma_{22}} = \frac{R}{\varrho_{11}} B \quad (3a)$$

B est l'induction magnétique à l'intérieur de la plaque. Dans le cas des ferromagnétiques, la constante de Hall se réduit, pour les champs d'induction nettement inférieurs à la polarisation magnétique spontanée P_s , à sa partie extraordinaire R_1 . L'expérience²⁾ montre que cette dernière satisfait à la relation

$$R_1 \varrho^{-n} = Z_n \quad \varrho = + \frac{1}{3} \varrho_{33} + \frac{2}{3} \varrho_{11}.$$

pour $T > \Theta/10$ (Θ température de Debye), (4)

Z_n étant indépendant de la température. Pour le fer, on a $n = 1.94$, pour le nickel, on a observé des valeurs allant de $n = 1.42$ à $n = 1.97$.

Plusieurs théories³⁻⁵⁾ ont été proposées pour expliquer (4), aucune n'étant actuellement satisfaisante. Elles se fondent toutes sur l'interaction de spin orbite donnée pour responsable de l'effet Hall extraordinaire des ferromagnétiques, mais font appel à des modèles différents, aboutissant à des valeurs différentes pour Z_n et pour n ⁵⁾.

Il est donc indispensable de faire encore plus largement appel à l'expérience pour l'élaboration d'une théorie satisfaisante de l'effet Hall extraordinaire.

3. Le but de cette note est de montrer que les mesures de l'effet Righi-Leduc peuvent servir dans ce dessein.

L'effet Righi-Leduc²⁾ s'obtient dans la plaque de la fig. 1 en remplaçant les conditions (2) par les conditions

$$\vec{J} = 0 \quad \vec{J}^{Q*} = \vec{J}^Q = (J^Q, 0, 0) \quad (5)$$

Alors, par (1a)

$$J_2^{Q*} = \lambda_{21} G_1 + \lambda_{22} G_2 = 0 \quad (6)$$

$$G_2/G_1 = -\lambda_{21}/\lambda_{22} = SB \quad S \text{ constante de Righi-Leduc}$$

L'angle φ_{RL} entre les vecteurs \vec{G} et \vec{J}^Q est donné par

$$\operatorname{tg} \varphi_{RL} = \frac{G_2}{G_1} = SB. \quad (7)$$

4. Un lien entre l'effet Righi-Leduc et l'effet Hall est fourni par la loi de WIEDEMANN-FRANZ généralisée²⁾

$$\frac{\lambda_{i\kappa}}{\gamma_{i\kappa} T} = L \quad i, \kappa = 1, 2, 3 \quad (8)$$

où L est le nombre de LORENZ défini par

$$L = \frac{\lambda}{\gamma T} \quad (8a)$$

où λ et γ sont les conductivités thermique et électrique moyennes ou isotropes.

La validité de (8) — au moins en ce qui concerne les ordres de grandeurs — se fonde dans le cas des éléments ferromagnétiques, d'une part sur le fait qu'aux températures du laboratoire, ces métaux suivent la loi (8a), avec des valeurs de L voisines de

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 2.45 \cdot 10^{-8} \left[\frac{\text{volt}}{\text{degré}} \right]^2, \quad (k \text{ constante de BOLTZMANN})$$

et d'autre part sur la comparaison des valeurs de φ_{RL} et φ_{Hall} (voir le tableau I).

Tableau I.

Nombre de LORENZ, angles de HALL et de RIGHI-LEDUC (unités MKSA)

Élément	Θ_D ⁷⁾	$T(^{\circ}\text{Abs.})$	L ^{8,9)}	$\frac{\text{tg } \varphi_H}{B} = R\gamma$ ⁸⁾	$\frac{\text{tg } \varphi_{RL}}{B} = S$ ⁸⁾
Fe	467	322	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$+8,8 \cdot 10^{-3}$	$+5,5 \cdot 10^{-3}$
Co	387	298	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$+5,4 \cdot 10^{-3}$	$+3,8 \cdot 10^{-3}$
Ni	450	311	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$-9 \cdot 10^{-3}$	$-5,3 \cdot 10^{-3}$

5. La combinaison des lois expérimentales (4) et (8) donne, en tenant compte de (1a), la relation suivante pour la constante extraordinaire de Righi-Leduc S_1 (à laquelle se réduit la constante S pour des champs $B < P_s$):

$$S_1 \left(\frac{\lambda}{LT} \right)^{n-1} = Z_n \quad T > \frac{\Theta}{10} \quad (9)$$

qui est le pendant thermique de (4).

Le tableau II, groupant les quelques résultats expérimentaux fournis par la littérature actuellement à disposition, permet un premier contrôle de la relation (9), en tous les cas en ce qui concerne les ordres de grandeurs. (En effet, les mesures de R , S , λ , γ et n ne concernent pas toutes le même échantillon.) Dans le cas du fer, l'accord avec l'expérience est bon. Dans celui du nickel, cet accord n'existe pas si l'on prend $n = 1,42$, et il est moins mauvais pour $n = 1,97$. ($Z_{1,97}$ et $Z_{1,42}$ sont dans le rapport de 10^4 environ!)

De cet examen des résultats obtenus jusqu'à ce jour pour l'effet Righi-Leduc, il ressort que dans (4), il faudrait plutôt faire $n = 2$ pour les ferromagnétiques *purs*, cela en accord avec les théories de KARPLUS et LUTTINGER⁴⁾ et de SMIT⁵⁾.

6. D'un point de vue plus général, ce qui précède montre l'avantage qu'on peut tirer de la combinaison des études de l'effet Hall et de l'effet Righi-Leduc. Il ne s'agit d'ailleurs là que d'une extension de la méthode si féconde qui a combiné depuis longtemps les études des conductibilités calorifique et électrique. Mais cette combinaison devrait, ici surtout, pouvoir s'étendre jusque dans l'expérience même: les mesures d'effet Righi-Leduc et d'effet Hall en fonction de la température devraient être menées *sur le même échan-*

tillon, et toujours accompagnées de mesures simultanées des résistivités calorifique et électrique.

Tableau II.

Vérification de la relation $S (\lambda/LT)^{n-1} = Z_n$ (unités MKSA).

Elément	⁴⁻¹⁰⁾ n	T °K	⁸⁾ $S \left(\frac{\lambda}{LT} \right)$	$S \left(\frac{\lambda}{LT} \right)^{n-1}$	¹⁰⁾ Z_2	¹⁰⁾ Z_n
Fe	1,94	304	$6,2 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$
		334	$6,0 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$	$5,1 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$
Ni	1,42	311	$5,0 \cdot 10^4$	4,5	$9,3 \cdot 10^4$	9,1
		330	$4,2 \cdot 10^4$	4,0	$8,9 \cdot 10^4$	9,0
		350	$3,5 \cdot 10^4$	3,5	$8,7 \cdot 10^4$	9,2

Références.

- 1) J. MEIXNER, Ann. Phys. **35**, 701 (1939); **40**, 165 (1941).
- 2) F. SEITZ and D. TURNBULL editors: Solid State Physics: advances in research and applications. Academic Press, New York 1955. Vol. V, article by J. P. JAN.
- 3) A. SAMOILOVICH and U. KON'KOV, Exptl. Theoret. Phys. **20**, 782 (1950).
- 4) R. KARPLUS and J. M. LUTTINGER, Phys. Rev. **95**, 1154 (1954).
- 5) J. SMIT, Galvanomagnetic properties of ferromagnetic metals and alloys, Thesis Leyde (1956).
- 6) L. L. CAMPBELL, Galvanomagnetic and Thermomagnetic Effects (Longmans, Green & Co. London 1923).
- 7) CH. KITTEL, Introduction to Solid State Physics, 2nd ed. (Wiley, New York 1956).
- 8) W. MEISSNER, Elektronenleitung usw., Handbuch der Experimentalphysik, XI/2 (Leipzig 1935).
- 9) Thermal conductivity of Metals and Alloys at Low Temperatures, National Bureau of Standards 556 (1954).
- 10) J. P. JAN, Helv. Phys. Acta **25**, 677 (1952).

Effet d'un champ électrique cubique sur le niveau fondamental de l'ion Gd⁺⁺⁺

par R. LACROIX (Université de Genève).

Le niveau fondamental de l'ion Gd⁺⁺⁺ est le niveau $^8S_{7/2}$, appartenant à la configuration 4f⁷. Le champ électrique cristallin de symétrie cubique ne peut agir sur un tel état, dont le moment cinétique orbital L est nul, que par des termes d'ordre élevé du calcul des perturbations. Les configurations autres que 4f⁷ correspondant à des énergies considérablement plus élevées, la plus grande partie de l'effet sera due aux éléments de matrice du champ cristallin V et de l'interaction spin-orbite A entre des états de 4f⁷.

Dans le cas tout à fait analogue de la configuration d^5 , il a été signalé par VAN VLECK et PENNEY¹⁾ et par PRYCE²⁾ que la première approximation à laquelle la théorie des groupes permet de n'être pas nulle est la cinquième. Le raisonnement peut être appliqué à la configuration f^7 sans aucune modification. Cependant, VAN VLECK et PENNEY font remarquer qu'il est possible que cette approximation soit accidentellement nulle.

Nous allons montrer que c'est précisément le cas, à savoir que toutes les approximations d'ordre impair ne faisant intervenir que des états de f^7 (ou d^5) sont nulles. La démonstration est applicable à tout champ cristallin de symétrie centrée, c'est-à-dire dont le potentiel est développable en fonctions de Laplace Y_l^m d'indice l pair. Les termes d'indice impair ne contribueraient du reste pas à l'approximation considérée.

L'hamiltonien de l'ion est de la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + Q + A + V$$

où \mathcal{H}_0 est l'hamiltonien pour l'approximation par un champ de force centrale, Q l'énergie d'interaction électrostatique entre les 7 électrons f , A l'interaction spin-orbite et V l'énergie due au champ électrique cristallin de symétrie centrée.

Les états propres de \mathcal{H}_0 peuvent être exprimés dans la quantification $|\alpha v \text{SLM}_S \text{M}_L\rangle$, où v est le nombre quantique d'ancienneté (seniority number) introduit par РАСАН.

Il résulte des travaux de ce dernier (réf. 3, éq. 74 et 76) que les états des configurations f^7 et d^5 se subdivisent en deux classes telles que les opérateurs V et A n'ont pas d'éléments de matrice entre des états de la même classe, mais seulement entre des états de classes différentes. РАСАН a d'autre part démontré (réf. 4, éq. 65) que ces deux classes satisfont respectivement aux relations :

$$v \equiv 1 \pmod{4}$$

$$v \equiv 3 \pmod{4}$$

La règle de sélection $\Delta v = 0, \pm 2$ à laquelle obéissent (réf. 4, éq. 66) les éléments de matrice d'opérateurs tels que A et V se réduit donc, dans le cas que nous considérons, à $\Delta v = \pm 2$.

Quant à l'opérateur Q , on peut montrer que ses éléments de matrice répondent à la règle de sélection $\Delta v = 0, \pm 2, \pm 4$, qui se particularise dans le cas des configurations f^7 et d^5 en $\Delta v = 0, \pm 4$.

Il en résulte qu'il n'y a d'éléments de matrice de Q qu'entre des états de la même classe. Ainsi, bien que v cesse d'être un bon nombre quantique pour les états propres de $\mathcal{H}_0 + Q$, les deux classes conservent leur signification.

Si maintenant nous voulons lever la dégénérescence du niveau ${}^8S_{7/2}$ de f^7 par l'action de A et V , il nous faut construire une équation séculaire où les éléments du déterminant sont des sommes de chaînes d'éléments de matrice de A et V commençant et se terminant par un état de ${}^8S_{7/2}$. Ces chaînes, ayant à chaque bout deux états de la même classe et étant construites de maillons qui font passer d'une classe à l'autre, comportent nécessairement un nombre pair d'éléments, d'où s'infère que seules les approximations d'ordre pair sont différentes de zéro.

En particulier, dans le cas d'un champ cubique, la cinquième approximation tombe et la première approximation non nulle est la sixième. Le raisonnement est évidemment aussi applicable au niveau ${}^6S_{5/2}$ de la configuration d^5 .

Une étude numérique détaillée est en préparation.

Bibliographie.

- 1) J. H. VAN VLECK et W. G. PENNEY, *Phil. Mag.* **17**, 961 (1934).
- 2) M. H. L. PRYCE, *Phys. Rev.* **80**, 1107 (1950).
- 3) G. RACAH, *Phys. Rev.* **62**, 438 (1942).
- 4) G. RACAH, *Phys. Rev.* **63**, 367 (1943).

Hyperfeinaufspaltung der paramagnetischen Resonanz von Pr^{3+} in keramischem LaAlO_3

VON H. GRÄNICH, K. HÜBNER UND K. A. MÜLLER
(Laboratorium für Festkörperphysik der ETH., Zürich).

Das paramagnetische Resonanzspektrum von dreiwertigen Praseodymionen in keramischem LaAlO_3 wurde mit einer Strahlung von 3,2 cm Wellenlänge bei 4,2° K untersucht. Die Molkonzentration der Pr-Ionen in den verwendeten Proben betrug 10^{-3} und $3 \cdot 10^{-3}$. Entsprechend dem Kernspin von 5/2 des einzigen stabilen Isotops 141 konnten sechs äquidistante Resonanzlinien beobachtet werden. Der Abstand der einzelnen, um einen g -Faktor von 2,7 zentrierten Linien ist 954 ± 13 Gauss. Die Linienform ist stark asymmetrisch.

LaAlO_3 kristallisiert nach dem Perowskittyp und hat in erster Näherung kubische Symmetrie. Die La^{3+} -Ionen und damit auch die sie ersetzenden Pr^{3+} -Ionen besitzen als nächste Nachbarn zwölf Sauerstoffatome. Röntgenmessungen bei 300° K, 200° K und 80° K ebenso paramagnetische Resonanzmessungen an Gd^{3+} im LaAlO_3 bei 80° K und 4,2° K haben gezeigt, dass das LaAlO_3 im ganzen Temperaturbereich eine trigonale Deformation aufweist, welche mit sinkender Temperatur zunimmt¹⁾. Aus den Röntgenuntersuchungen

von GELLER und BALA²⁾ geht hervor, dass die La^{3+} -respektive Pr^{3+} -Ionen bei Zimmertemperatur wahrscheinlich die Punktsymmetrie $C_{3v} - 3m$, aber möglicherweise sogar $D_{3d} - 3m$ besitzen. Wir dürfen deshalb annehmen, dass die Symmetrie des elektrischen Kristallfeldes bei $4,2^\circ \text{K}$ mindestens $C_{3v} - 3m$ ist. Unter dem Einfluss eines solchen Feldes spaltet der 3H_4 -Grundzustand des Pr^{3+} -Ions ($4f^2$) in drei Singulets und drei Dubletts auf.

JUND³⁾ konnte zeigen, dass das tiefste Dublett als eine Mischung von Komponenten des Gesamtdrehimpulses J_z folgendermassen dargestellt werden kann, wobei z die Richtung der trigonalen Achse bezeichnet:

$$a |J_z = \pm 4\rangle + b |J_z = \pm 1\rangle + c |J_z = \mp 2\rangle \quad a^2 + b^2 + c^2 = 1.$$

Das obere Vorzeichen gehört zum einen Niveau, das untere zum anderen. Es ist dies jedoch kein Kramersdublett ($4f^2$), und da J_x und J_y nicht vorhanden sind, kann keine Resonanzabsorption erfolgen. Erst eine örtliche, etwa durch den Ionenradiusunterschied zwischen Pr^{3+} und La^{3+} erzeugte Kristallgitterverzerrung bewirkt durch die kleine Aufspaltung der beiden Niveaus, dass die Übergangswahrscheinlichkeit für Hochfrequenzmagnetfelder parallel zum konstanten Magnetfelde nicht mehr verschwindet. Der g -Faktor errechnet sich zu

$$g_{\parallel} = \frac{8}{5} (4a^2 + b^2 - 2c^2) \quad g_{\perp} = 0$$

BLEANY *et al.*⁴⁾ haben für diesen Sachverhalt unter Berücksichtigung des Kernspins den folgenden Hamiltonoperator angegeben:

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + A S_z I_z + A_x S_x + A_y S_y; \quad S = 1/2; \quad I = 5/2.$$

Dieser Operator besitzt die Eigenwerte:

$$h\nu = [(g_{\parallel} \beta H_z + A m)^2 + \Delta^2]^{1/2}, \text{ wobei } \Delta^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2$$

ein Mass für die Verzerrungen des Kristalls ist, welche einer Gaussverteilung gehorchen sollen. Für einen Einkristall ergibt sich somit ein Ansteigen der Intensität entsprechend einer Gausskurve, welche jedoch wegen der zu Δ proportionalen Übergangswahrscheinlichkeit für $\Delta = 0$ auf Null abfällt. Nun sind in unseren Proben alle Winkel Θ zwischen der Kristallachse z und dem Magnetfelde H möglich und gleich wahrscheinlich. Für $A = 0$ und $\Delta = 0$ würde sich die Resonanzbedingung zu $h\nu = g\beta H_z$ mit $g = g_{\parallel} \cos \Theta$ schreiben. Nach SANDS⁵⁾ ergibt sich für diese Bedingung von dem Grenzmagnetfelde $H_0 = h\nu / g_{\parallel} \beta$ an mit zunehmendem Magnetfeld eine zu $1/H^2$ proportionale Absorption. Die durch den Δ -Term zusammen mit der polykristallinen Ausschmierung bewirkte Asymmetrie vermag unsere Form

der Linien hinreichend zu erklären, wenn wir für die ganze Halbwertsbreite der Gaussverteilung einen Wert von 70 Gauss annehmen. Damit gelingt es, die Verschiebung zu bestimmen zwischen dem Ort einer Linie, wo die Intensität maximal und demjenigen, wo $A = 0$ ist. Daraus erhalten wir g und die Hyperfeinaufspaltungskonstante A

$$g_{||} = 2,67 \pm 0,02 \quad A = 0,119 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$$

Mehr Information wäre, als seltene Ausnahme, auch aus einkristallinen Proben nicht zu erhalten. Da sich jedoch symmetrisch zur höchsten Resonanzlinie zwei schwache Satelliten im Abstände von 300 Gauss zeigen, möchten wir den immerhin sehr unwahrscheinlichen Fall nicht völlig ausschliessen, dass diese 3 Linien von einer anderen Ursache stammen. Die tiefste Linie wäre für uns nicht mehr beobachtbar und $g_{||}$ als auch A um einen Faktor 1,62 grösser.

Messungen von BLEANY und SCOVIL⁶⁾ am Praseodymethylsulfat und von COOKE und DUFFUS⁷⁾ am Praseodym-Magnesiumdoppelnitrat ergaben $g_{||}$ -Faktoren von 1,69 und 1,55. In unserem Falle ist also die Zumischung des Zustandes $J_z = 4$, beim tiefsten Dublett grösser als bei den beiden Salzen. Daraus kann man schliessen, dass die Kristallparameter $A_n^m < r^m >$ im LaAlO_3 ziemlich von den in diesen Salzen bestimmten Grössen abweichen. Zum gleichen Schluss kommt man auch auf Grund einer anderen Tatsache:

Wenn man voraussetzt, dass die Zustände, welche das besetzte Dublett eines Ions beschreiben, Eigenzustände des totalen Drehimpulses J sind, so konnten ELLIOTT und STEVENS⁸⁾ zeigen, dass das Verhältnis $A/g_{||}$ für das Ion konstant ist. Wird hingegen für ein Ion in verschiedenen Kristallstrukturen ein anderes Verhältnis $A/g_{||}$ festgestellt, so kann man die Kristallfeldaufspaltung nicht mehr als klein gegenüber der Aufspaltung der Niveaus des freien Ions betrachten. Das erste angeregte Niveau des Pr^{3+} -Ions liegt nach ELLIOTT, JUDD und RUNCIMAN⁹⁾ 2500 cm^{-1} über dem Grundniveau. Ändert sich die Kristallfeldaufspaltung, welche von der Grössenordnung 100 cm^{-1} ist, um einen Faktor zwei, so wird eine Änderung des Verhältnisses A/g von etwa 10% erwartet. Dies ist beim LaAlO_3 der Fall, indem $A/g_{||}\beta = 954 \pm 13$ Gauss beträgt, im Vergleich zu den Messungen am Ethylsulfat und Doppelnitrat, wo für beide Salze der Wert $A/g_{||}\beta = 1050 \pm 10$ Gauss erhalten wurde.

Literatur.

- 1) H. GRÄNICHNER und K. A. MÜLLER, Suppl. Nuovo Cimento (demnächst).
- 2) S. GELLER und V. B. BALA, Acta Cryst. **9**, 1019 (1956).
- 3) B. R. JUDD, Proc. Roy. Soc. **232**, 458 (1955).
- 4) B. BLEANY et al., Phil. Mag. **45**, 991 (1954).

⁵⁾ R. H. SANDS, Phys. Rev. **99**, 1222 (1955).

⁶⁾ B. BLEANY und H. E. D. SCOVIL, Phil. Mag. **43**, 999 (1952).

⁷⁾ A. H. COOKE und H. J. DUFFUS, Proc. Roy. Soc. **229**, 407 (1955).

⁸⁾ R. J. ELLIOTT und K. W. H. STEVENS, Proc. Roy. Soc. **218**, 553 (1953).

⁹⁾ J. P. ELLIOTT und B. R. JUDD und W. A. RUNCIMAN, Proc. Roy. Soc. **240**, 509 (1957).

β - γ -Polarisationskorrelation von Au¹⁹⁸

VON J. BERTHIER, P. DEBRUNNER, W. KÜNDIG und B. ZWAHLEN

(Physikalisches Institut der ETH., Zürich).

Wir haben mit der in einer früheren Mitteilung¹⁾ beschriebenen Apparatur an Au¹⁹⁸ die β - γ -Polarisationskorrelation

$$W(\Theta, \tau) = 1 + \tau A \frac{p}{E} \cos \Theta$$

zwischen dem β -Spektrum von 959 KeV Grenzenenergie und der γ -Linie von 412 KeV gemessen. Die Spinzunordnung ist durch verschiedene Messungen sichergestellt: Der β -Übergang $2^- \rightarrow 2^+$ ist einfach verboten, $\log ft = 7,4$, allowed shape, der γ -Übergang $2^+ \rightarrow 0^+$ ist ein reiner E 2²⁻⁵). Die β - γ -Winkelverteilung ist nahezu isotrop⁶⁾.

Als Quelle verwendeten wir einerseits in Harwell bestrahltes Gold, das wir in Form von AuCl₂ auf einer Formvarfolie eintrocknen liessen, andererseits Goldfolien von 0,3 mg/cm² auf Formvar, die in Würenlingen bestrahlt wurden.

Die experimentelle Anordnung ist identisch mit der früher beschriebenen. Es wurden alle β mit Energien $E \geq 170$ KeV

$$\left\langle \frac{p}{E} \right\rangle = 0,82$$

und alle γ mit Energien $E \geq 200$ KeV registriert. Wegen der Abnahme der Quellenstärke während der Meßzeit ($\tau = 2,7$ d⁷⁾) wurde die Zahl der Koinzidenzen durch die γ -Stosszahl dividiert. Man bekommt dadurch nach Abzug des Beitrags der zufälligen Koinzidenzen die zeitlich konstanten Grössen KR_{wahr}^+ bzw. KR_{wahr}^- . Daraus erhält man die relative Differenz

$$y = \frac{KR_{\text{w}}^- - KR_{\text{w}}^+}{KR_{\text{w}}^- + KR_{\text{w}}^+} = -(0,54 \pm 0,075) \cdot 10^{-2}$$

und mit Hilfe der berechneten Ansprechwahrscheinlichkeit des Analysators den Anisotropiekoeffizienten $A = 0,34 \pm 0,05$. Dieser Wert ist kleiner als der von BOEHM und WAPSTRA⁵⁾ publizierte: $A = 0,52 \pm 0,09$, doch sind beide Resultate mit der Zweikomponententheorie unter der Annahme einer STP- oder AV-Wechselwirkung verträglich⁵⁾.

Wir möchten an dieser Stelle der Reaktor AG. für die Bestrahlung der Goldfolien herzlich danken.

Littérature.

- 1) P. DEBRUNNER und W. KÜNDIG, *Helv. Phys. Acta* **30**, 261 (1957).
- 2) R. L. CHRISTENSEN, D. R. HAMILTON, A. LEMONICK, F. M. PIPKIN, J. B. REYNOLDS und H. H. STROKE, *Phys. Rev.* **101**, 1389 (1956).
- 3) L. G. ELLIOTT, M. A. PRESTON und J. L. WOLFSON, *Can. J. Phys.* **32**, 153, (1954); **33**, 607 (1955).
- 4) F. T. PORTER, M. S. FREEDMAN, T. B. NOVEY und F. WAGNER, *Phys. Rev.* **103**, 921 (1956).
- 5) F. BOEHM und A. H. WAPSTRA, *Phys. Rev.* **106**, 1364 (1957).
- 6) S. L. RIDGWAY, *Phys. Rev.* **78**, 821 (1950).
- 7) K. E. JOHANSSON, *Arkiv Fysik* **10**, 247 (1956).

Evaporation nucléaire dans Cu

par E. JEANNET, J. ROSSEL et E. VAUCHER
(Institut de Physique, Université de Neuchâtel).

Faisant suite aux précédentes investigations¹⁾ sur l'évaporation dans Ag et Pt, la même méthode des émulsions en sandwich a été appliquée à l'étude des traces d'évaporation dans Cu.

Le sandwich (feuille de $37\ \mu$ de Cu serrée entre deux émulsions NT2a de $200\ \mu$ d'épaisseur) a été exposé au Jungfraujoeh (3600 m

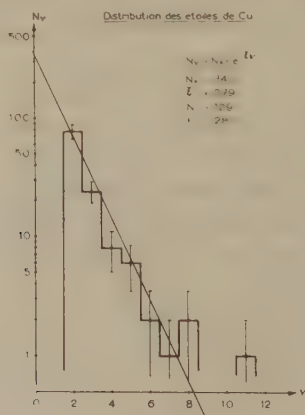


Fig. 1.

sur mer) pendant 3 mois. Nous avons utilisé les procédés mis au point antérieurement pour l'exploration des émulsions, la reconstruction des étoiles, les corrections de géométrie, la discrimination entre « protons p » (particules à une charge élémentaire) et « parti-

cules α » (particules à plus d'une charge élémentaire, en grande majorité particules α) et la mesure des énergies.

Les grandeurs suivantes ont été déterminées:

1^o Distribution en grandeur des étoiles (sans discrimination α, p) (fig. 1). A été déterminé en particulier l'exposant ξ de la loi de distribution prise sous la forme $N_\nu = N_0 \cdot e^{-\xi \nu}$ (ν : nombre de branches par étoile).

2^o Section efficace globale σ de production d'étoiles ($\nu \geq 2$).

3^o Distribution d'énergie des protons (fig. 2).

4^o Distribution d'énergie des α (fig. 3).

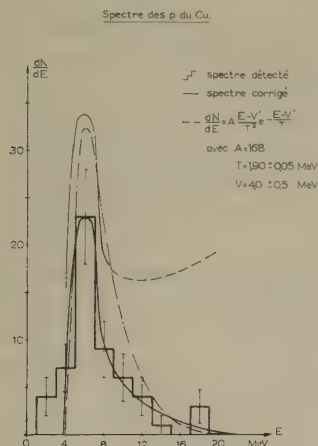


Fig. 2.

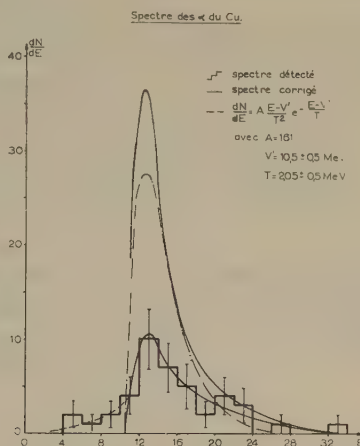


Fig. 3.

La courbe continue inférieure est une courbe moyenne tracée sur l'histogramme détecté. La courbe continue supérieure est le spectre corrigé pour tenir compte des pertes d'enregistrement. La courbe trait-pointée représente la meilleure adaptation mathématique de l'histogramme corrigé à la forme théorique

$$A \frac{E-V'}{T^2} \exp \left(-\frac{E-V'}{T} \right)$$

dans le domaine où la probabilité d'enregistrement est $> 1/3$.

A = norme (nombre de particules).

E = l'énergie des particules émises.

T = température moyenne en cours d'évaporation.

V' = barrière de potentiel de Coulomb abaissée pour tenir compte de la transparence.

On constate la bonne concordance des températures moyennes T déterminées par les spectres p ou α .

A partir de ces spectres (corrigés pour tenir compte des pertes d'enregistrement) il est possible d'estimer l'énergie d'excitation initiale du noyau. La théorie statistique de l'évaporation, basée sur un modèle de noyau du type gaz de FÉRMÍ, fournit la forme des

spectres et l'expression de l'énergie d'excitation en fonction de la température initiale T_0 du noyau au début de l'évaporation, ce qui permet d'en déduire la valeur.

Le choix de l'émulsion et la restriction aux traces noires exclut pratiquement les particules de cascade nucléaire précédant l'évaporation et dont on peut admettre qu'elles forment un groupe séparé au-delà du spectre étudié.

Les grandeurs relevantes sont données dans les tableaux I et II où sont reproduites, à titre de comparaison, les valeurs déjà obtenues pour Ag et Pt¹⁾.

Tableau I.

	ξ	$\bar{\nu}$	σ (étoiles à $\nu \geq 2$) atome et jour à 3600 m sur mer	$\sigma/A^{2/3}$
Pt	0,33	4,52	$8,2 \times 10^{-22}$	$2,44 \cdot 10^{-21}$
Ag	0,40	4,01	$7,7 \times 10^{-22}$	$3,40 \times 10^{-21}$
Cu	0,79	2,80	$6,0 \times 10^{-22}$	$3,77 \times 10^{-21}$

Commentaires.

Les variations de ξ et $\bar{\nu}$ avec A vont bien dans le sens attendu. Il semble que la section efficace varie plus lentement que la section géométrique indiquant un effet de transparence nucléaire.

Tableau II.

	Pt	Ag	Cu
ν_x	1,29	1,11	1,27
$\bar{\nu}_p$	3,23	2,90	1,56
ν_i	8,36	5,82	2,17
$[\alpha/p]$	0,40	0,38	0,83
\bar{E} (MeV)	23,8	17,5	14,6
\bar{E}_p (MeV)	11,9	9,7	7,8
\bar{E}_n (MeV)	2,8	3,4	4,0
U_0 (MeV)	183	146	80,4
T_0 (MeV)	3,4	4,2	4,1

Commentaires.

$$1^0 U_0 = \sum_{i=\alpha, p, n} \bar{\nu}_i (\bar{E}_i + E_{li})$$

$\bar{E}_n = 2T$ d'après la théorie de l'évaporation

$$\bar{\nu}_\alpha = \bar{\nu} (1 + [p/\alpha])^{-1} \quad \bar{\nu}_p = \bar{\nu} (1 + [\alpha/p])^{-1}$$

$$\bar{\nu}_n = \Delta N / \Delta Z (2\bar{\nu}_\alpha + \bar{\nu}_p) - 2\bar{\nu}_\alpha$$

Pour Cu nous avons pris (avec $\bar{A} = 59$) $\Delta N / \Delta Z = 1,15$ correspondant au fond de la vallée de stabilité et les énergies de liaison:

$$E_{i\alpha}^{(2)} = 6,03 \text{ MeV}, \quad E_{ip}^{(2)} = 7,17 \text{ MeV}, \quad E_{in}^{(2)} = 10,25 \text{ MeV pour Co.}$$

2^0 $U_0 = K_1 \cdot A \cdot T_0^2$ avec $K_1 = 0,076$ pour Cu.

La valeur expérimentale de U_0 fournie par 1^0 permet à partir de 2^0 de calculer T_0 . Le rapport $T/T_0 \simeq 0,5$ obtenu pour Cu est à comparer à la valeur expérimentale 0,4 valable pour les étoiles de l'émulsion (Ag et Br)³. Le rapport des nombres $[\alpha/p]$ de 0,83 s'approche de celui déterminé pour les éléments légers de l'émulsion soit 0,82⁴) respectivement 0,92⁵).

Conclusions.

1^0 La théorie de l'évaporation n'explique pas les traces p et α de faible énergie que nous obtenons. Vraisemblablement un autre phénomène doit intervenir, probablement explicable par des excitations locales du noyau.

2^0 Cette anomalie qui n'est pas trouvée par d'autres auteurs⁶)⁷) étudiant l'évaporation dans l'émulsion (Ag et Br) nous semble réelle. Nous pensons que cette différence provient de ce que ces auteurs utilisent, comme critère, que toute étoile qui a une trace de faible énergie provient d'une étoile d'élément léger de l'émulsion et est éliminée des statistiques. La méthode du sandwich, permettant une détermination univoque du noyau qui évapore, est à ce point de vue avantageuse.

3^0 Nous n'avons pas trouvé pour Cu un excès de particules α aux hautes énergies comme c'était le cas pour Ag et Pt¹).

4^0 Les seuils tirés de nos spectres adaptés à la forme théorique fournissent, pour la hauteur de la barrière de potentiel de Coulomb

$$V'_\alpha = 10,5 \text{ MeV} \quad V'_p = 4,0 \text{ MeV}$$

Le calcul pour $\bar{A} = 59$ et $\bar{Z} = 27$ donne (avec $R = 1,3 \cdot 10^{-13} A^{1/3} \text{ cm}$)

$$V_\alpha = 15,4 \text{ MeV} \quad V_p = 7,7 \text{ MeV}$$

De ces mesures on peut calculer les coefficients

$$\kappa_\alpha = \frac{V'_\alpha}{V_\alpha} = 0,68 \quad \kappa_p = \frac{V'_p}{V_p} = 0,52$$

L'estimation théorique basée sur l'approximation $V' = V(R + \lambda)$ conduit aux valeurs

$$\kappa_\alpha = 0,9 \quad \kappa_p = 0,7$$

La transparence de la barrière de potentiel semble donc plus élevée que ne peut le prévoir la théorie simple. Le même résultat avait déjà été trouvé pour Ag et Pt¹).

Nous tenons à remercier ici Mmes M. BERGER et S. MERRENS et Mme E. BERNER pour leur travail soigné d'exploration, ainsi que le Dr CL. ZANGGER dont l'expérience et la compétence nous furent d'une aide précieuse au début de notre étude.

Ce travail a bénéficié de l'aide matérielle de la Commission Suisse de l'Energie Atomique.

Bibliographie.

- ¹⁾ CL. ZANGGER et J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta* **29**, 507 (1956).
- ²⁾ M. E. TOMS et W. E. STEPHENS, *Phys. Rev.* **95**, 1209 (1954).
- ³⁾ W. HEISENBERG, *Kosmische Strahlung*, 2^e éd. 1953 (Springer-Verlag), p. 219.
- ⁴⁾ S. JANNELLI et F. MEZZANARÈS, *Nuovo Cim.* **5**, 1047 (1957).
- ⁵⁾ H. MUIRHEAD et W. G. V. ROSSER, *Phil. Mag.* **46**, 652 (1955).
- ⁶⁾ S. JANNELLI et F. MEZZANARÈS, *Nuovo Cim.* **5**, 380 (1957).
- ⁷⁾ K. LANIUS, *Nuclear Physics* **3**, 391 (1957).

Liaisons moléculaires et freinage des particules α dans les gaz

par R. RISKALLA et J. ROSSEL

(Institut de Physique, Université de Neuchâtel).

I. Introduction.

Les mesures effectuées antérieurement¹⁾ concernant l'influence de la liaison moléculaire sur le freinage des particules α dans les gaz (déviations à la loi d'additivité de BRAGG) ont été complétées par des déterminations du parcours extrapolé pour les cas suivants:

a) Pour de plus faibles énergies des particules α ($E = 2.52$ MeV) dans la série des gaz:



b) Pour des particules α de 5.3 MeV (Po) dans le butane (C_4H_{10}).

Le dispositif expérimental était essentiellement le même que celui déjà décrit¹⁾. Toutefois, des précautions spéciales ont dû être prises pour éviter des impulsions parasites très gênantes qui se manifestent notamment dans le butane, juste au-dessus du seuil de discrimination fixé à $2 \cdot 10^{-16}$ Coulomb.

En particulier, le butane a été purifié soigneusement par passage à travers l'oléum, puis par distillation fractionnée. D'autre part, il a fallu accroître l'isolation des électrodes dans la chambre d'ionisation. Une amélioration supplémentaire a été apportée à la focalisation des particules α par un système à double diaphragme, au lieu d'un tube unique, afin d'éviter certains effets de diffusion à l'intérieur du tube.

L'énergie E_α de 2.52 MeV a été obtenue par freinage des particules α dans une feuille d'aluminium de 16μ d'épaisseur, placée immédiatement devant la source α . Cette valeur est compatible, à l'intérieur des erreurs de lecture, avec l'épaisseur déduite de la courbe énergie-parcours pour les protons dans l'aluminium de BETHE-ASHKIN²⁾, mais non pas avec celle déduite de la courbe pour les α dans l'aluminium de BOGAARDT³⁾. Le «straggling» supplémentaire qui résulte du freinage dans Al n'a pas compromis la précision

de la détermination du parcours (qui reste de l'ordre 50/100), par extrapolation de la courbe nombre-distance dans l'air sec ou dans les gaz étudiés (ramenés aux conditions standard, 760 mm Hg et 15° C). D'autre part, il est légitime de comparer entre elles les valeurs du parcours extrapolé, celui-ci étant très peu sensible à l'effet du straggling (au contraire de R_{moyen}). La fig. 1 donne un exemple d'extrapolation de la courbe nombre-distance.

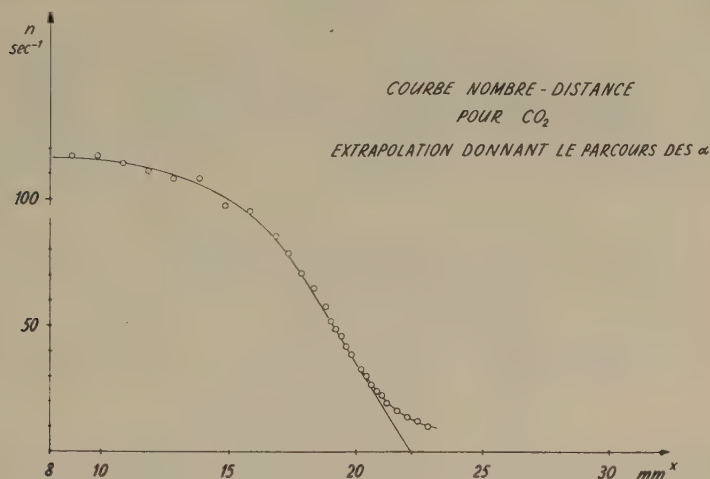


Fig. 1.

II. Résultats.

a) $E = 2,52 \text{ MeV}$

$$S = \frac{R_{\text{air}}}{R}$$

(pouvoir d'arrêt par rapport à l'air)

Gaz	R_{ex} mm	S
O ₂	$13,31 \pm 0,04$	$1,056 \pm 0,004$
H ₂	$57,2 \pm 0,2$	$0,2458 \pm 0,0010$
CO ₂	$14,44 \pm 0,04$	$0,974 \pm 0,003$
CH ₄	$9,55 \pm 0,05$	$1,472 \pm 0,008$
Air sec	$14,06 \pm 0,03$	1

Contrôle de la loi d'additivité des pouvoirs d'arrêt:

$$S_{\frac{1}{2}\text{CO}_2} = \frac{1}{2} (S_c + 2S_{\frac{1}{2}\text{O}_2}) \quad (1a)$$

$$S_{\frac{1}{2}\text{CH}_4} = \frac{1}{2} (S_c + 4S_{\frac{1}{2}\text{H}_2}) \quad (2a)$$

$$S_{\frac{1}{2}\text{CO}_2} - S_{\frac{1}{2}\text{CH}_4} = S_{\frac{1}{2}\text{O}_2} - 2S_{\frac{1}{2}\text{H}_2}$$

Après introduction des valeurs mesurées, on obtient le bilan suivant :

$$0,498 \pm 0,009 \leftrightarrow 0,564 \pm 0,004$$

Désaccord de 13%

Comme (1a) et (2a) peuvent toutes deux n'être pas satisfaites, on ne peut rien dire du sens de la déviation.

b) $E_\alpha = 5,3$ MeV dans le butane C_4H_{10}

Gaz	R_{ex} mm	S
Butane	$15,27 \pm 0,01$	$2,547 \pm 0,003$
Air sec	$38,89 \pm 0,03$	1

Contrôle de la loi d'additivité.

$$S_{\frac{1}{2}CO_2} = \frac{1}{2} (S_c + 2 S_{\frac{1}{2}O_2}) \quad (1b)$$

$$S_{\frac{1}{2}C_4H_{10}} = \frac{1}{2} (4 S_c + 10 S_{\frac{1}{2}H_2}) \quad (2b)$$

$$4 S_{\frac{1}{2}CO_2} - S_{\frac{1}{2}C_4H_{10}} = 4 S_{\frac{1}{2}O_2} - 5 S_{\frac{1}{2}H_2}$$

Bilan :

$$3,405 \pm 0,036 \leftrightarrow 3,121 \pm 0,016$$

Déviatiou à la loi de BRAGG : 10%.

Comme la relation (1b) doit être considérée comme satisfaite avec une erreur inférieure à 2% d'après les investigations antérieures¹⁾, on doit en conclure que (2b) ne l'est pas, c'est-à-dire, que la valeur calculée pour le pouvoir d'arrêt de C_4H_{10} est d'environ 10% supérieure à la réalité.

III. Conclusions.

Les résultats du travail antérieur¹⁾ complétés par les présentes investigations nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

a) Pour des gaz simples, tels ceux de la série O_2 , H_2 , CO_2 , CH_4 , la loi d'additivité des pouvoirs d'arrêt relatifs à l'air est une méthode suffisamment précise (erreur < 2%) de détermination rapide des énergies des particules α à partir du parcours extrapolé dans l'air pour des énergies supérieures à 3 MeV (ce qui correspond pour des protons à 750 keV). Au-dessous de cette énergie, des déviations considérables apparaissent, de l'ordre de 10% déjà pour $E = 2,5$ MeV.

b) Pour des molécules plus complexes, telle C_4H_{10} , les déviations à la loi d'additivité sont déjà très sensibles pour des énergies E_α de 5,3 MeV (13%), le pouvoir d'arrêt calculé étant plus élevé que le pouvoir d'arrêt réel.

Ce travail a été partiellement financé par la Commission Suisse de l'Energie Atomique.

Bibliographie.

- ¹⁾ L. CHOLLET et J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta* **28**, 466 (1955).
- ²⁾ H. BETHE et J. ASHKIN, *Experimental Nuclear Physics*, Wiley 1953.
- ³⁾ M. BOGAARDT, *Calculation of Range-Energy Relations Especially in Photographic Emulsions*, 1953 („Establishment for Nuclear Energy Research“, Kjeller, Norvège).

Sättigungsgeraden von CO₂ für verschiedene Drucke

VON P. HUBER und F. WIDDER

(Physikalisches Institut der Universität Basel).

Eine ausführliche Publikation erfolgt demnächst in den *Helv. Phys. Acta*.

**Lacunomètre, appareil de mesure semi-automatique des lacunes
des traces dans les émulsions nucléaires*)**

par R. WEILL, C. JOSEPH, M. GAILLOUD et PH. ROSSELET

(Laboratoire de Recherches Nucléaires, Lausanne).

Le déplacement de la platine du microscope Koristka MS 2 est commandé par un moteur. Une came, actionnée par ce même moteur, produit des impulsions électriques par l'intermédiaire d'un jeu de contacts. Les impulsions sont transmises par un manipulateur à un dispositif donnant la longueur moyenne et le spectre des longueurs de lacunes. L'utilisation de sélecteurs et de relais a permis de réaliser un appareil beaucoup plus simple et d'une stabilité bien meilleure que ceux construits précédemment à l'aide de dispositifs électroniques.

Tant que la vitesse de l'émulsion ne dépasse pas 0,4 $\mu\text{m}/\text{sec.}$, l'erreur sur la longueur moyenne des lacunes est de 1 à 2% pour les traces au plateau, et de 3 à 4% pour celles de densité quadruple.

*) Une description détaillée sera publiée prochainement.

Sur la luminescence de CsI et NaI

par H. ENZ et J. ROSSEL

(Institut de Physique, Université de Neuchâtel).

Des mesures plus complètes et améliorées de la loi de déclin et de la variation avec la température du temps de déclin et du rendement luminescent ont été effectuées pour deux types de scintillations dans des cristaux purs de CsI et NaI. Les résultats montrent que l'un des types est décrit de façon satisfaisante par un modèle relativement simple et peut être expliqué par la recombinaison d'excitons dégénérés et auto-trappés dans le réseau cristallin.

L'autre type, par contre, est lié à des défauts permanents produits dans le cristal par traitement thermique ou déformation plastique et ne peut être représenté que partiellement par le modèle général valable dans le premier cas.

Un compte-rendu plus détaillé de ces mesures sera publié prochainement dans *Helv. Phys. Acta*.

Améliorations d'un maser à NH_3

par J. BONANOMI, J. DE PRINS, J. HERRMANN et P. KARTASCHOFF

(Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères et Institut de l'Université, Neuchâtel).

Dans le but d'utiliser le maser¹⁾ en tant qu'étalon de fréquence, nous avons supprimé ou réduit l'influence de certains facteurs²⁾ sur la fréquence d'oscillation du maser.

1. *Influence de la cavité.*

Le maser étant un oscillateur à réaction, sa fréquence dépend fortement de l'accord de la cavité (élément de réaction). L'entraînement de fréquence est proportionnel au désaccord de la cavité. L'effet est d'autant plus important, que le facteur de qualité (Q) de la cavité est nécessairement élevé pour le bon fonctionnement du maser.

L'emploi d'une cavité double³⁾ à Q élevé élimine fortement les inconvénients d'une cavité simple à Q élevé. La cavité double est constituée de deux cavités identiques, soudées ensemble et couplées par un trou dans leur paroi commune. Le jet de NH_3 traverse une des deux cavités.

L'expérience et la théorie³⁾, montrent dans ce cas, que la courbe donnant la fréquence d'oscillation en fonction de la fréquence de la

cavité, présente un plateau. Dans ce domaine, l'influence de l'accord de la cavité est donc fortement réduite. De plus ce système nous donne réellement une fréquence caractérisable, par opposition à la cavité simple qui nécessitait l'emploi de critères avec moyennes de fréquences²).

2. Influence des conditions expérimentales.

Tous les masers, employés en tant qu'étalons de fréquence, ont utilisés jusqu'à présent la raie $J = K = 3$ du spectre d'inversion de NH_3 . Dans ces conditions, la fréquence d'oscillation est influencée par les paramètres expérimentaux: tension du focaliseur, nombre de molécules dans le jet. Cet effet est dû en grande partie au fait que la raie (3,3) est multiple. Selon les conditions expérimentales, l'intensité des différentes composantes varie, et par là même, la fréquence d'oscillation.

La raie ($J = 3, K = 2$), est théoriquement la plus simple du spectre d'inversion, étant donné qu'elle ne présente pas de structure

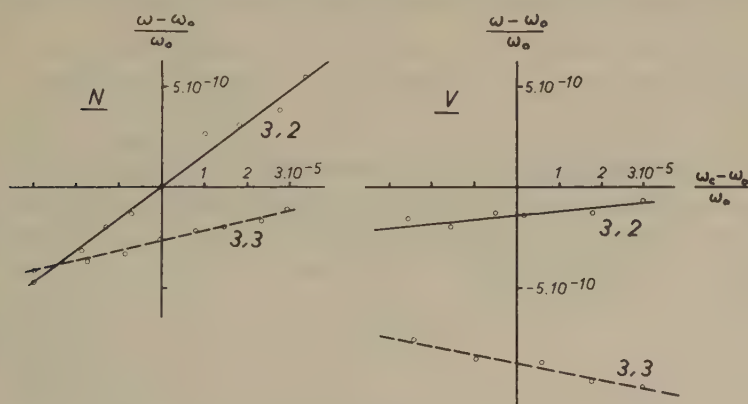


Fig. 1.

Effet d'une variation de 10% du nombre des molécules (N) ou de la tension du focaliseur (V) sur la fréquence d'oscillation en fonction de l'accord de la cavité.

quadrupolaire. Son intensité est plus faible et en plus, pour son utilisation dans un maser, l'efficacité du focaliseur est moins bonne. Bien qu'elle soit d'un emploi plus difficile, nous avons réussi à faire osciller un maser sur cette ligne (3,2).

Pour la fréquence de cette raie, dans nos conditions expérimentales particulières nous avons obtenu la valeur de: 22834185,46 kHz (en TU_2 , Neuchâtel, Sept. 1957).

L'expérience montre que l'influence des paramètres expérimentaux est fortement réduite, voir fig. 1. On constate que, la cavité

étant accordée à la fréquence de NH_3 , l'influence du nombre de molécules est essentiellement réduite à zéro, tandis que l'influence de la tension est atténuée d'un facteur 7. L'influence du nombre de molécules est expliquée de la manière suivante: l'augmentation du nombre de molécules a pour effet d'accroître leur vitesse moyenne et par conséquent de diminuer le Q moléculaire. Ce qui se traduit par une augmentation de l'entraînement de fréquence.

Etant donné que nos masers (3,3) ont une stabilité de 2×10^{-10} , les résultats ci-dessus, laissent prévoir pour un maser (3,2) une stabilité nettement meilleure.

Nous remercions le professeur C. H. TOWNES de Columbia University de nous avoir suggéré l'emploi de la raie 3,2.

Bibliographie.

- ¹⁾ J. P. GORDON, H. J. ZEIGER et C. H. TOWNES, Phys. Rev. **99**, 1264 (1955); J. P. GORDON, Phys. Rev. **99**, 1253 (1955); K. SHIMODA, T. C. WANG et C. H. TOWNES, Phys. Rev. **102**, 1308 (1956).
- ²⁾ J. BONANOMI, J. DE PRINS, J. HERRMANN et P. KARTASCHOFF, Helv. Phys. Acta **30**, 288 (1957).
- ³⁾ J. BONANOMI, J. DE PRINS, J. HERRMANN et P. KARTASCHOFF, Rev. Sci. Instr., sous presse.

L'Onde De Choc Dans Un Fluide Non-Monoatomique

par PHRIXOS THEODORIDES (University of Maryland, College Park, Md. USA).

Eine ausführliche Veröffentlichung folgt demnächst in den Helv. Phys. Acta.

An Approach to Intrinsic Zinc Oxide

by **W. Ruppel, H. J. Gerritsen and A. Rose.**

Laboratories RCA Ltd., Zurich, Switzerland.

(2. VIII. 1957.)

Abstract. The resistivity of layers of finely divided zinc oxide powder approaches about 10 powers of ten closer to intrinsic zinc oxide than do single crystals. The electrical properties of these layers can be analyzed as if the material were homogeneous. These properties include the formation of depletion layers and the large rectifying action obtained with ohmic and blocking contacts. The finely divided state appears here mainly to allow surface adsorbed oxygen to simulate the effects it would have if it could be diffused into the volume of the bulk material.

A. Introduction.

Extensive investigations have been carried out on zinc oxide in the form of single crystals and sintered layers. The room temperature resistivities reported in these papers are in the range of 10^{-2} to 10^6 ohm.cm, that is, in the range of semiconductors. These values are strikingly small compared with the intrinsic resistivity of zinc oxide which should be of the order of 10^{25} ohm.cm as expected from a forbidden gap of 3,2 eV. The present paper extends the range of resistivities, measured at room temperature, to about 10^{17} ohm.cm. This value is still small compared with the intrinsic resistivity but is some ten decades higher than has yet been achieved in single crystals.

The high insulation was made possible by three techniques: the use of finely powdered material; the avoidance of adsorbed moisture and the use of electrically blocking contacts. While measurements on powdered materials are normally suspect, the use of the finely divided state is believed here to facilitate a closer approach to the intrinsic properties of zinc oxide. And, in fact, the data to be described are consistent with the zinc oxide powder regarded essentially as a homogeneous material.

B. The finely divided state.

Macroscopic ZnO single crystals are known to be highly *n*-type probably due to excess zinc acting as donors. Their volume conductivity ranges between about 10^{-2} and 10^6 ohm. cm¹⁾2).

The surfaces of these crystals in air are known to be much more insulating as a result of chemisorbed oxygen. At thermal equilibrium, an insulating electron depletion layer under the surface is formed (fig. 1).

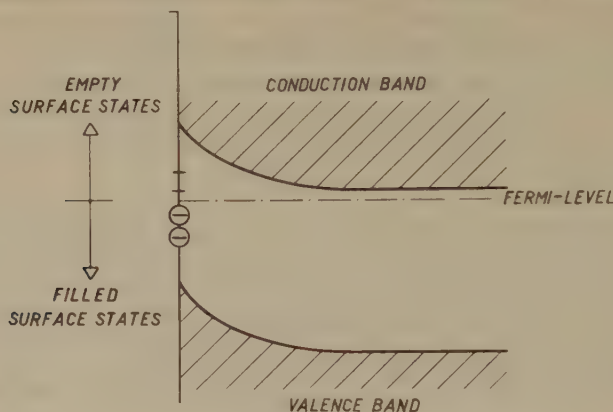


Fig. 1.

The surface of a ZnO crystal at thermal equilibrium.

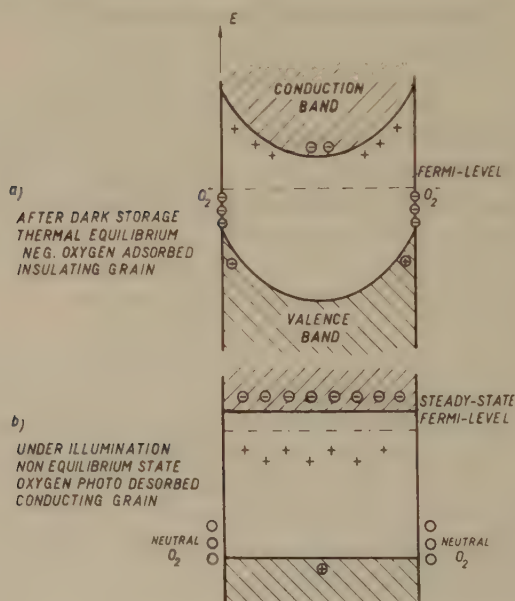


Fig. 2.

ZnO powder particle of the size of 10^{-5} cm a) before and b) after illumination.

In ZnO powder with a grain size of about 10^{-5} cm the thickness of the electron depletion layer becomes comparable with the grain size. For this reason the insulation of ZnO powder may be expected

to be high relative to that of large crystals (fig. 2a). By breaking up a large crystal into small grains, the ZnO becomes on the average more stoichiometric and approaches closer to intrinsic behavior.

The use of the finely divided state may be looked upon as one way of doping a material with elements that do not diffuse readily into the volume. Prolonged heating of single crystals of zinc oxide in an atmosphere of oxygen, for example, has not succeeded in diffusing enough oxygen into the crystals to make them insulating*). In the finely divided state, oxygen adsorbed on the surface is the equivalent of oxygen uniformly diffused into the volume. A volume doping of 10^{15} atoms/cm³ corresponds to a mean spacing of impurity atoms of 10^{-5} cm, namely the dimensions of the zinc oxide powder grains used in this investigation. Actually, as many as 100 oxygen atoms per grain still approximates uniform doping. The occurrence of an increase in resistivity in ZnO powder compared with bulk material is analogous to the formation of highly insulating necks in sintered layers proposed by MORRISON and MELNICK³).

C. The Avoidance of Moisture.

Surface leakage due to adsorbed moisture is a common difficulty in trying to achieve high insulation. This type of spurious leakage is naturally even more pronounced for finely divided powders. It was found in the case of the zinc oxide powder that a typical room temperature resistivity less than 10^{10} ohm.cm could easily be increased some powers of ten by heating the powder to 100° C. As the powder approached room temperature again, it soon became more conducting. This behaviour is clearly caused by adsorbed moisture.

Thin layers of zinc oxide powder mixed in a silicone resin have been developed by GREIG and YOUNG⁴) for use as a photosensitive insulator in a special photographic process. These layers were found to show a decrease of resistivity with increasing temperature indicating that moisture was not playing a significant role.

Further measurements on the zinc oxide — resin mixture showed that the resin served mainly to avoid the parallel leakage paths caused by adsorbed moisture and did not contribute any significant resistance in series with the zinc oxide grains. The observation of saturated primary photocurrents for light strongly absorbed at the negative electrode**) was clear evidence that electrons could pass

*) G. HEILAND, private communication.

**) See the accompanying paper "Photoproperties of Zinc Oxide with Ohmic and Blocking Contacts" which will be referred to by II.

freely from one grain to the next over a path of several hundred grains. Also, the observation of normal photocurrents many powers of ten higher than the dark current would not have been possible if the dark resistance were due to the photo-insensitive resin. Finally, a DC measurement of the dielectric constant of the layer gave a value of 8 to be compared with a value of 10 used for single crystals⁵). If the insulation of the layer were localized at the grain boundaries, the apparent dielectric constant would have been considerably higher than 10.

The silicone resin appeared mainly to act as a convenient substitute for dry air and served to reveal rather than obscure the properties of the ZnO in the coating.

D. Ohmic and Blocking Contacts.

a) *Ohmic contacts.*

The tests of good ohmic contacts are their freedom from noise and their ability to show ohmic behaviour at low voltages even down to microvolts. Such contacts are not easily found. For many purposes, quasi-ohmic contacts are sufficient. These contacts show ohmic behaviour above a few volts but not necessarily at very low voltages. A small voltage is expended at the electrodes to break through the contact resistance. In this sense, metal electrodes made quasi-ohmic contact to the zinc oxide layers and showed ohmic behaviour in the range of a few volts to several hundred volts. Using silver paste or mercury contacts, the resistivity of the zinc oxide layers was observed to be about 10^{14} ohm.cm if the layer had been kept in the dark for about a day. This is believed to be the thermal equilibrium value for the "dark adapted" zinc oxide powder.

If the zinc oxide powder were now exposed for some minutes to daylight, the resistivity dropped to 10^6 ohm.cm and recovered only slowly in the dark. About one day was required to recover the dark adapted resistivity of 10^{14} ohm.cm. It is likely that the oxygen adsorbed on the grain surfaces is negatively charged in the dark and is neutralized under illumination by a photo-excited hole, the free electron going to the interior of the grain (see Fig. 2)*). It is likely that the neutralized oxygen is mechanically retained by the

*) The effect of straightening the band structure in the grains by the photo-generated excess charge is exaggerated in the figure. Even under strong illumination a significant curvature of the energy band will remain.

resin. When the light is removed, the free electrons drain off into the oxygen again. This is a slow process limited by the small capture cross-section of the oxygen centers for free electrons and by the large density of traps. In brief, the approach to high insulation caused by surface adsorbed oxygen requires a comparatively long time and levels off at 10^{14} ohm.cm.

b) *Blocking contacts.*

In contrast to the behaviour with ohmic contacts it was found that if an electric field was applied to the zinc oxide powder through blocking contacts, a still higher resistivity was achieved in a much shorter time. Blocking contacts to the ZnO powder layer could be realized in the following ways:

1. By the negative ions from a corona discharge in air.
2. By the negative ions of an electrolyte.
3. By a *p*-type semiconductor.

The experimental results to be discussed in the following are those obtained with the negative ions from a corona discharge in air acting as the blocking electrode. Since the free electron life time in the corona discharge in air at atmospheric pressure is less than 10^{-4} sec, negative ions of oxygen, nitric or nitrous oxides will be formed and deposited rather than free electrons⁶).

These ions strike the surface of the ZnO layer under the field of the corona discharge and enhance the density of adsorbed negative ions in the surface of the layer beyond the thermal equilibrium value. The ions form a negative blocking contact and give rise to an electron depletion layer inside the ZnO. This depletion layer is superposed on the electronic "sub-barriers" due to the thermal equilibrium oxygen adsorption around each grain. While the local depletion layers formed by oxygen adsorbed on each grain have the dimensions of individual grains (10^{-5} cms), the thickness of the depletion layer formed by negative ions from the corona discharge deposited on the surface of the powder layer is 10^{-3} cm or more and extends over hundreds of grains as if these were parts of a homogeneous material. As will be described below, the thickness of the macroscopic depletion layer could be controlled from values well in excess of 2×10^{-3} cm, the thickness of the powder layer, down to approximately 1×10^{-3} cm. The control was effected by photo excitation of the layer prior to the corona charging.

The blocking action of negative ions such as OH^- and O^{--} was estimated⁷) to correspond to electron energy levels of these contact-

ing ions several electron volts below the conduction band of zinc oxide.

The resistivity of the ZnO layer in the case of a blocking contact was measured by observing the decay time of the surface potential. The surface potential was detected by means of a conducting electrode brought close to the surface and connected to an electrometer.

Under the corona discharge the surface of a 2×10^{-3} cm thick layer of zinc oxide charged up to about 500 volts. It is believed that field emission from the blocking electrode limited the further increase of voltage. The time for this voltage to decay to half value was several hours. From this a resistivity of the zinc oxide layer at room temperature was computed to be 10^{16} ohm.cm. Since independent tests on the resin alone gave a value no higher than 10^{16} ohm.cm this value must be taken to be a lower limit for the zinc oxide. The fact that the resistivity with blocking contacts is at least 100 times higher than the value measured with ohmic contacts is evidence that a depletion layer was formed. Further, from a measurement of the total charge deposited to reach 500 volts, the thickness of the depletion layer was computed to be equal to the thickness of the zinc oxide layer. That is, for effective depletion layers thicker than the sample, the measured value approaches the sample thickness and the behaviour of the sample approaches that of a simple condenser.

In order to get more definite evidence of the depletion layer formed by the blocking contact, the zinc oxide layer was converted into a semiconductor by exposure for about a minute to room light. From previous experience this photo induced conductivity required a time in the order of a day to decay to the "dark adapted" value. Thus, measurements could be made on the light-exposed layer, for some time after the exposure, with confidence that the material remained a semiconductor.

The charging of such a "light adapted" layer even with a high current corona discharge required a few seconds. From the magnitude of the charging current and the layer thickness the charging time would be expected to be 0.1 seconds. The maximum voltage reached was now only about 250 volts in contrast to the 500 volts for a "dark adapted" layer. The charging time of a few seconds was interpreted as the time required to form a depletion layer. Time is required to drain off not only the free carriers out of the layer but also the trapped charges. This observation is discussed further in the next section.

When the charging rate was reduced so that the rate of rise of potential was limited by the current reaching the surface, significant differences between the barrier properties of "dark" and "light adapted" zinc oxide were observed. In Fig. 3 the build up of the surface potential is plotted for a relatively insulating layer in which the ZnO grains are in thermal equilibrium with the surrounding oxygen (dark adapted sheet) and for a semiconducting layer in which the excess free carrier concentration did not yet decay from a previous exposure to light (light adapted sheet). The

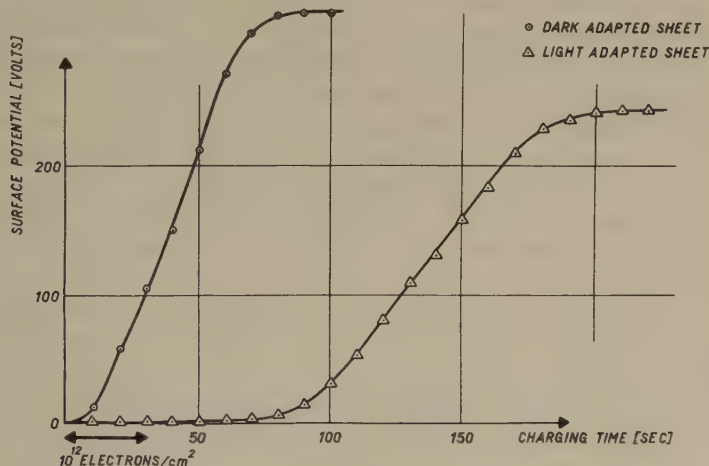


Fig. 3. Charging curves of a "dark adapted" and a "light adapted" ZnO layer.

charging time is plotted along the abscissa and is a measure of the amount of charge incident on the layer. On the ordinate the negative surface potential of the layer is plotted.

In case of the "dark adapted" layer (left curve) the surface potential of the ZnO layer rises almost immediately when the corona discharge is applied until finally saturation occurs. In case of the "light adapted" layer (right curve) the charging curve deviates in the following ways from that of a "dark adapted" layer:

1. When the corona discharge is started, a certain amount of negative charge strikes the layer without raising its surface potential essentially above zero.

2. In the region where the potential rises, the slope of the increase in potential is about a factor of 2 smaller than in the case of a "dark adapted" layer.

3. The saturation of the potential as a function of the incident charge in the "light adapted" state occurs at a lower potential than in the "dark adapted" state.

E. Discussion.

The charging of a "dark adapted" layer approaches the charging of a simple condenser. Since, by virtue of the high thermal equilibrium resistivity, the electron depletion layer will be larger than the thickness of the ZnO layer, most of the positive charge is localized on the grounded back electrode and only little in the positive space charge region in the ZnO layer.

If the depletion layer thickness is computed from the free carrier density ($\sim 10^3/\text{cm}^3$) above, the thickness is some meters and is unrealistically large. A more significant value is obtained by adding the density of trapped electrons at the thermal equilibrium value of the Fermi level (see II), namely $10^{14}/\text{cm}^3$. For this density of available charge, the depletion layer is 10^{-2} cm thick or about five times the actual layer thickness. This thickness is sufficient to account for the simple condenser behavior.

In the case of the light adapted layer, the conductivity at the free surface was relatively high owing to the strongly absorbed component of the light. The volume conductivity, while several powers of ten higher than in the dark adapted state was still considerably lower than the conductivity at the surface. The result was that when the first oxygen ions were deposited on the surface, the "available" (i.e. free and shallow trapped) electrons from only the surface layers were forced to leave the zinc oxide layer and go into the grounded electrode. The dipole thickness formed by the negative oxygen ions and the positive charges left behind by draining off the "available" surface electrons was probably less than 10^{-5} cm. For such a small dipole layer thickness the voltage built up in the first 70 seconds of charging time may be computed to be less than a volt as observed in Fig. 3. When the available surface electrons are exhausted, further charging forces available electrons out of the volume of the zinc oxide layer. The dipole layer thickness then becomes larger and a significant rise in surface voltage is observed corresponding to the part of the curve in Fig. 3 beyond 70 seconds.

From the slope of this part of the curve, the thickness of depletion layer may be computed to be about 1×10^{-3} cm or half the actual thickness of the zinc oxide powder layer. The density of available electrons needed to give a 10^{-3} cm thick depletion layer is $4 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ and fits in well with independent photo conductive observations showing a rise in trap density near the Fermi level as the latter moves from its "dark adapted" value towards the conduction band.

The fact that high insulation is obtained in only a few seconds by a heavy corona deposit of negative oxygen ions whereas some

hours are required when the oxygen is thermally adsorbed on the individual grains is quantitatively accounted for in paper II. It need only be mentioned here that the removal of a free electron by thermally adsorbed oxygen requires 10^{-4} sec while the removal of a free electron by an applied field requires only 10^{-8} sec. This is the same ratio of recovery times just referred to. The inclusion of the densities of trapped electrons in this argument increases both times by a factor of 10^8 so that the characteristic observed times are in the range of seconds and hours respectively.

Passing mention should be made of the fact that the charge storage time of "light adapted" zinc oxide layers was considerably less than a second when charged with a positive corona in contrast to about 10^5 seconds when charged with a negative corona. These two charge storage times are a measure of the forward and back currents of the zinc oxide layer regarded as a rectifier. The rectification ratio is then at least 10^6 and the back current is in the order of 10^{-11} amps/cm² at 200 volts.

F. Acknowledgements.

The present paper is part of an investigation of the basic physical processes occurring in a new electro-photographic technique developed by C. J. YOUNG*) and H. G. GREIG*). The writers have profited from their experience and are indebted to them for most of the materials used in this work. During the later stages of the work, the writers have also had many helpful discussions with J.A. AMICK*).

References.

- 1) E. MOLLWO and F. STÖCKMANN, Ann. d. Phys. **3**, 223, 230, 240 (1948).
- 2) G. HEILAND, Z. f. Phys. **142**, 415 (1955).
- 3) P. H. MILLER, JR., Photoconductive Conference, Atlantic City, 1954.
- 4) C. J. YOUNG and H. G. GREIG, RCA Review **15**, 469 (1954).
- 5) G. HEILAND, Z. f. Phys. **148**, 28 (1957).
- 6) L. B. LOEB, Fundamental processes of electric discharge in gases, Wiley and Sons, New York.
- 7) W. RUPPEL, A. ROSE and H. J. GERRITSEN, Helv. Phys. Acta. **30**, 238 (1957).

*) RCA Laboratories, Princeton, New Jersey.

Photoproperties of Zinc Oxide with Ohmic and Blocking Contacts

by H. J. Gerritsen, W. Ruppel and A. Rose.

Laboratories RCA Ltd., Zurich, Switzerland.

(12. VIII. 1957.)

Abstract. Experiments on photo effects in fine grained zinc oxide layers are described. Primary as well as secondary photo currents were measured respectively with blocking and ohmic contacts. The primary photo current shows saturation with voltage and corresponds to a quantum yield close to unity.

The rise time of the secondary photo current is 10^4 times longer than that of the primary photo current, under an illumination that produces in both cases an equal density of free carriers. The reduced lifetime of the primary photo carriers in comparison with that for the secondary photo carriers and the assumption of equal trap density in both cases are sufficient to account for this effect. A trap density of $10^{14}/\text{cm}^3$ was obtained for the position of the Fermi level 0.8 eV below the conduction band and of $10^{17}/\text{cm}^3$ for the position of the Fermi level 0.4 eV below the conduction band. Both values apply to the traps in an energy slice kT around the Fermi level.

1. Introduction.

The photo conductive properties of ZnO have been studied extensively during the last ten years¹⁾²⁾³⁾. All of these measurements are typical for secondary photo effects and were carried out on semi-conducting samples. The measurements reported in this paper were done on relatively insulating ZnO and show that the same material can exhibit both secondary and primary photo currents. The secondary photo effect is obtained with ohmic contacts, here metal electrodes, while the primary photo effect is obtained when one of the electrodes is blocking. All the criteria for a primary photo current⁴⁾ were observed, i.e. saturation with increasing voltage, unity quantum yield and relatively short rise time. It has been pointed out by one of us⁵⁾ that the rise time for the primary photo current can be slowed down by traps and need not necessarily be as short as 10^{-4} seconds, as suggested by GUDDEN and POHL⁴⁾. The experiments indeed confirm this idea.

In addition to reversible secondary and primary photo effects, irreversible photo effects have also been observed when strong illumination was applied for a long time.

For "pure" zinc oxide the quantum yield was observed to drop rapidly when the wavelength was increased from the strongly absorbed ultra violet into the visible region. For dye sensitized zinc oxide*) a high quantum yield is maintained over a large part of the visible region.

2. Experimental techniques.

The surface potential was measured with a transparent conducting probe electrode close to the surface and connected to an electrometer. The transparent electrode allowed measurements of the surface potential to be made under illumination. The absolute intensity of the illumination was measured with a set of calibrated RCA photocells, 919, 929 and 935, covering the spectrum from the red into the ultra violet. Interference filters in front of an incandescent lamp served as a source for monochromatic light.

In some experiments the transparent electrode was connected to ground through a microammeter. The current that flows in the charged zinc oxide layer when it is illuminated induces a current to flow through the microammeter, proportional to the photo current.

In the measurements of photo current along the surface, the secondary photo current, electrodes were pressed on the surface of the zinc oxide layer, close to each other. A voltage was applied between them and the current along the surface was measured under illumination.

3. Experimental Results.

The zinc oxide on which the experiments were done consisted of a powder with a particle size of about 10^{-5} cm, embedded in some plastic. In the results to be described here, a silicone plastic was used and the layers were about $20\ \mu$ thick, but it was observed that the nature of the plastic was not critical for the results. The role of the plastic is discussed in more detail in the preceding paper.

A. Primary photo effect.

All the experiments to be described below were performed on zinc oxide layers, stored for a long time in the dark. It was observed that very strong illumination produced changes in the conductivity of the zinc oxide that disappeared only partially in the course of some days.

*) The dye sensitized material was developed by C. J. YOUNG and H. G. GREIG and is described in RCA Rev. **15**, 469 (1954).

A zinc oxide layer, was charged with a negative corona up to a surface potential of about -500 V. This voltage decays very slowly, in about a day, so that ample time for measurements is available. The following experiments were done:

a) *Saturated current.* The current that flows in the layer together with the surface potential were measured during illumination as a function of time for two different light intensities. The results are

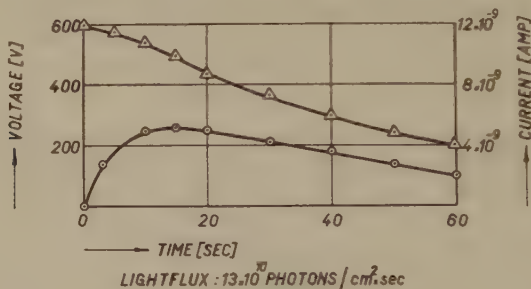


FIG. 1a.

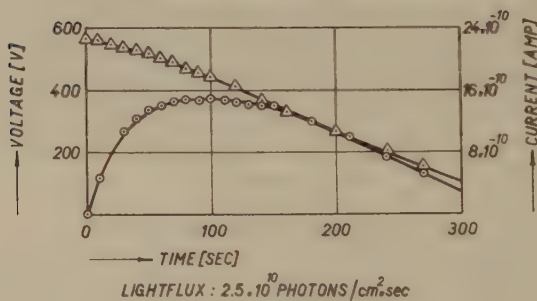


FIG. 1b.

△ VOLTAGE MEASUREMENTS
○ CURRENT MEASUREMENTS

Fig. 1a and 1b.

Primary photo current and surface potential of a charged zinc oxide layer under illumination.

plotted in figure 1a and 1b. The light used was UV radiation of 3680 \AA , which is strongly absorbed by the zinc oxide in accordance with the band gap of 3.2 eV .

In the figures one sees that the current is approximately constant when the voltage is between 500 and 350 V. Because of the interfering effect of the relatively long rise time for the photo current, one can not conclude with certainty that the current is saturated in that voltage range. The saturation is better borne out by the following experiment.

A zinc oxide layer was charged by corona, its surface potential was measured; and subsequently it was exposed to a short light flash. After the flash the surface potential was measured again. If one assumes that the capacity of the layer is a constant, the observed

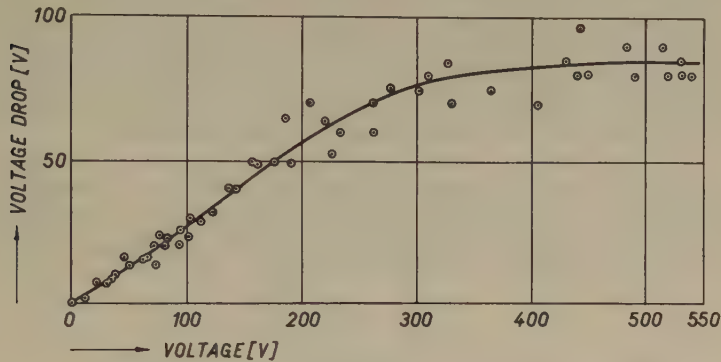


Fig. 2.
Voltage drop vs. initial voltage for a light flash of 7×10^{11} photons/cm² of 3680 Å.
voltage drop should be proportional to the charge that has flowed through the layer. The voltage drop was studied as a function of initial surface potential and the result is plotted in Figure 2. The range of values for the initial surface potential were obtained by

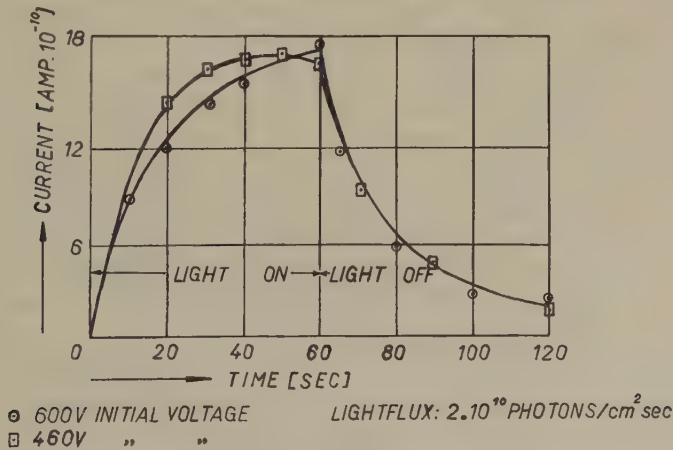


Fig. 3.
Rise and decay time of the primary photo current for two different initial voltages.
allowing the charged layer to decay in the dark for various times before carrying out the experiment. It was ascertained in a separate experiment that the surface potential continued to drop rather rapidly in the first moments after the illumination had stopped, so

that a time lapse was taken, between the illumination and the measurement of the surface potential, sufficiently long for the complete decay of the photo current to take place. The experiment shows clearly that the transported charge is not dependent on voltage above about 300 V.

In Figure 3 several representative current vs. time curves are given for different initial voltages for a flash of light. What is to be noted is the essential invariance with voltage of the set of curves. The finite rise and decay times point to trapping effects.

b) *Quantum yield.* The quantum yield, defined as the number of electron charges transported through the layer per incident photon, was measured in the region above 300 V. The condensor relation:

$$\Delta Q = \frac{\epsilon_0 \epsilon \Delta V}{4\pi d}$$

with a measured dielectric constant of 8 and $d = 2 \cdot 10^{-3}$ cm was used to calculate the number of electrons discharged per cm^2 for a measured voltage drop ΔV . The number of photons incident per cm^2 was obtained from the product of exposure time and light intensity. The quantum yield has been plotted as a function of wavelength in Figure 4. The high quantum yield of 0.25 occurs at 3680 Å, where the zinc oxide absorbs strongly, while little effect is observed for radiation with wavelength longer than that corresponding to the band edge of the absorption curve. No correction has been made for scattering and reflection of the light, which may change the values for the quantum yield by a factor of as much as 4.

An experiment was done in order to decide whether short intense exposures caused a voltage drop different from prolonged weak exposures, with the same total number of incident photons. The result was that the same quantum yield was obtained for exposure times between 100 and 10^{-2} seconds. The accuracy was such that a change of a factor of 2 would have been detected.

The quantum yield for a layer of zinc oxide to which some fluorescein dye had been added is given in Figure 4 and shows the effect of "sensitization" in the visible region.

c) *Sign of photo excited charge carriers.* The normal procedure was to discharge a negatively charged layer with UV light incident at the negatively charged surface. Because the absorption coefficient of zinc oxide single crystals⁶⁾ in the UV is $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, the holes have to move only about 0.03μ to reach the negatively charged

surface, while the electrons must move $20\ \mu$ in order to reach the positive charge at the grounded backside of the layer.

An experiment was done in which the zinc oxide layer was deposited on a transparent conducting backing, so that light could now also be directed at the positively charged side of the layer. It turned out that this side needed about 30 times longer exposure for the same voltage drop as was obtained for light directed at the negatively charged side. It is probable that a large fraction of the

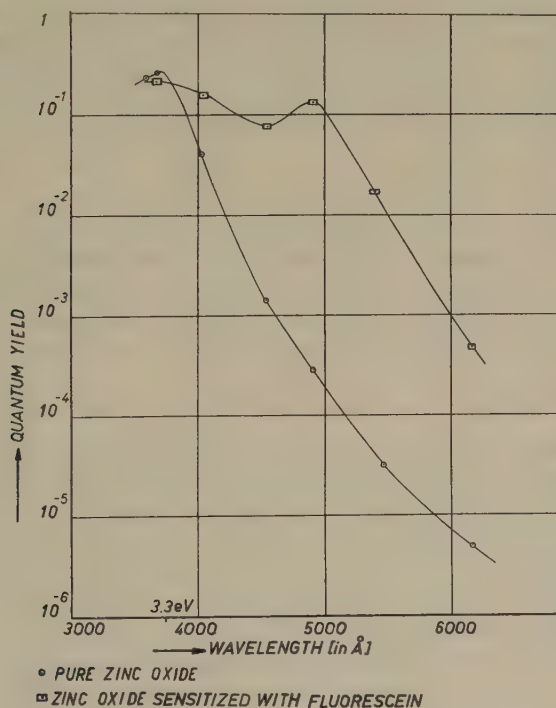


Fig. 4.

Quantum yield in zinc oxide for different wavelengths.

residual sensitivity is due to light that reaches the negatively charged surface by scattering effects inside the layer and between the grains. In a separate test it was observed that the layers showed a transmission of 2% for UV radiation. The fact that light to be effective in discharging must be absorbed at the negatively charged side of the zinc oxide layer leads thus immediately to the conclusion that the mobile photo excited carriers are electrons in accordance with expectation.

B. Secondary photo effect.

a) *Gain and lifetime determinations.* When metallic electrodes are placed on the zinc oxide layer, close to each other, a photo current is obtained under illumination which flows parallel to the surface and shows the behaviour typical for a secondary photo effect. It was observed that after a rise time of minutes to hours, depending upon light intensity, the steady photo current can be represented by the relation:

$i_{ph}/e = GF$, where i_{ph} = photocurrent, G = Gain = number of electron charges passed through the photoconductor per incident photon per second and F = number of photons that strike the surface between the electrodes per second. The gain is the ratio of lifetime, τ , to transit time T_r , where $T_r = L^2/\mu V$. L is the distance between electrodes, μ is the mobility and V the voltage between the electrodes. Gains far in excess of unity were obtained by placing the electrodes close to each other and using a high voltage between them. From this gain, a lifetime was obtained of $\tau = 10^{-4}$ seconds, assuming a mobility of unity*). This time is the time a photo excited electron spends in the conduction band before it recombines with a hole.

C. Rise time of primary and secondary photo currents.

The rise times of primary and secondary photo currents were compared under illuminations that produced in both cases the same free carrier density. In order to do that, the UV light flux for the primary case was 7×10^{11} photons/cm²sec while for the secondary case it was about four orders of magnitude smaller. The free carrier density in the primary case was calculated from the observed current density, assuming a mobility of unity. In the same way a density of 6×10^5 electrons/cm³ was computed for the secondary current assuming that the current was confined to a layer about 10^{-5} cm thick corresponding to the depth of penetration of the light.

The rise time observed for the primary effect equals 1 second and for the secondary effect 10^4 seconds. If no trapping were present, both rise times would be equal to the appropriate life times, namely 10^{-8} seconds (transit time = life time in primary effect) and 10^{-4} seconds respectively.

*) Mobilities as high as 200 cm²/Vsec are observed for pure single crystals?). Sintered layers, however, show mobilities of the order of 10 cm²/Vsec. For the powdered layers, a value of unity is not unreasonable.

For trapping the following relation holds ⁶⁾:

$$\tau_0 = \tau_i \frac{n_{tr}}{n_f}, \text{ where}$$

τ_0 = rise time of photocurrent.

τ_i = life time of free carrier.

n_f = number of free electrons per cm^3 .

n_{tr} = number of trapped electrons per cm^3 in the neighbourhood of the Fermi level. Apparently both primary and secondary effects lead to a value of $10^{14}/\text{cm}^3$ for n_{tr} . The position of the Fermi level, deduced from the number of free electrons was 0.8 eV below the conduction band. A similar measurement of the rise time of the secondary photo effect under strong illumination led to a trap density of $10^{17}/\text{cm}^3$ at the Fermi level 0.4 eV below the conduction band.

4. Summary and Discussion.

The fact that oxygen ions deposited by the corona make a blocking contact with the zinc oxide, but that metallic contacts make an ohmic contact has been discussed in the foregoing paper. In the present paper it is shown experimentally, that the photo effect for a blocking contact is a primary one and for the ohmic contact a secondary one.

The rise time of the primary current is 10^4 times faster than the secondary current and is consistent with the free carrier life time for the primary current being smaller than that for the secondary current by the same factor. For both primary and secondary currents the observed rise times are about 10^8 times larger than their respective free carrier life times. Both rise times are accounted for by the same ratio of trapped to free carriers. A trap density of $10^{14}/\text{cm}^3$ is deduced for an energy slice kT wide at 0.8 eV below the conduction band.

No evidence for the motion of holes greater than 10^{-5} cm was found. An extremely short hole life time is to be expected in a photoconductor sensitized to have a relatively long life for free electrons.

The effect of dye sensitization is also observed in the silver halide process⁸⁾ and in CdS⁹⁾, where it is ascribed to electrons excited from levels due to the dye.

As far as the photo properties of the zinc oxide powder-plastic layers are concerned, the layer can be treated essentially as a homogeneous layer of zinc oxide. Neither the particle nature of the zinc

oxide nor the presence of the plastic enter explicitly into the understanding of the photo currents.

In this paper, as in the foregoing one, the writers are indebted to C. J. YOUNG*), H. G. GREIG*), and J. A. AMICK*) for their many contributions and helpful discussions.

References.

- ¹⁾ E. MOLLWO and F. STÖCKMANN, *Ann. d. Phys.* **3**, 223—240 (1948).
- ²⁾ G. HEILAND, *Z. f. Phys.* **142**, 415 (1955).
- ³⁾ P. H. MILLER, Jr. in Photoconductive Conference, Atlantic City (1954).
- ⁴⁾ B. GUDDEN, *Lichtelektrische Erscheinungen*, Julius Springer, Berlin 1928, page 145.
- ⁵⁾ A. ROSE, *RCA Review* **12**, 362 (1951).
- ⁶⁾ E. MOLLWO, Photoconductive Conference, Atlantic City (1954).
- ⁷⁾ E. MOLLWO and F. STÖCKMANN, to be published.
- ⁸⁾ R. W. GURNEY and N. F. MOTT., *Proc. Royal Soc. (London)* **A 164**, 151 (1938).
- ⁹⁾ R. C. NELSON, *Journ. Opt. Soc.* **1019** (1956).

*) RCA Laboratories, Princeton, New Jersey.

Nuclear Shell Model and Pseudoscalar Potential*)

by E. Merzbacher

Department of Physics, University of North Carolina, Chapel Hill, N. C.

(17. VIII. 1957.)

BLEULER and TERREAUX¹⁾ suggested in a recent article that it might be profitable to examine the properties of a particle (nucleon) obeying the Dirac equation in the field on an external ("classical") pseudoscalar potential. Their equation (9) is:

$$c\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \gamma_\mu\right) \psi + mc^2 \psi + V' \gamma_5 \psi = 0. \quad (1)$$

This, as is well known, is one of the special forms which the generalized Dirac equation with the famous five interactions can assume. It has been repeatedly proposed²⁾ that one might substitute a pseudoscalar potential for either a scalar or a four-vector potential as a possible source of an effective spin-orbit interaction which one hoped would be large enough (and of the correct sign) for the requirements of nuclear levels in the single particle shell model.

Such a proposal faces the handicap that the Dirac equation with a *pure pseudoscalar potential admits no bound states*. The formal proof of this assertion was given by PEKAR³⁾, and it was found independently by the author. The proof is very simple and goes as follows:

V' must be imaginary if the Hamiltonian is to be Hermitian. Hence $V'^* = -V'$. For a stationary state the Dirac equation can be written as

$$(E\gamma_4 - mc^2)\psi = (i\vec{\gamma} \cdot \vec{p} + \gamma_5 V')\psi. \quad (2)$$

The operator which acts on ψ on the left hand side of this equation is Hermitian, while the one on the right hand side is antihermitian. Hence the expectation value of either operator in the stationary state must vanish.

We conclude:

$$E(\psi, \gamma_4 \psi) = mc^2(\psi, \psi). \quad (3)$$

γ_4 is unitary. Hence the Schwarz inequality gives

$$(\psi, \gamma_4 \psi) \leq (\psi, \psi)$$

and consequently

$$E \geq mc^2.$$

*) This work was performed under an AEC research contract at Duke University.

Thus there can be no bound states in the usual sense. For the special case of a $1/r$ potential PÉTIAU²⁾ had already noted this fact.

One can see clearly what obstructs the formation of a bound state here, if the iterated second-order equation for ψ is constructed. It turns out to be:

$$[E^2 - (mc^2)^2] \psi = [-c^2 \hbar^2 \nabla^2 - V'^2 + i \hbar c \beta \vec{\sigma} \cdot \nabla V'] \psi. \quad (4)$$

The last term on the right hand side is in the nature of a spin-orbit interaction, and its presence is usually considered as promising to provide the splitting of energy levels needed for the $j - j$ coupling shell model. However, there is inevitably a repulsive $-V'^2$ term which prevents binding. These features appear also in the non-relativistic approximation⁴⁾.

The inability of the pseudoscalar potential to bind does, of course, not preclude its possible usefulness as an approximation in scattering problems⁵⁾.

The preceding remarks were originally developed while the author had the benefit of interesting conversations with Prof. E. GREU-LING. A stimulating discussion with Dr. M. E. ROSE is also gratefully acknowledged.

References.

- ¹⁾ BLEULER, K., and TERREAUX, CH., *Helv. Phys. Acta* **30**, 183 (1957).
- ²⁾ PÉTIAU, G., *Journ. de Phys. et Rad.* **12**, 810 (1951). See also by the same author *Journ. de Phys. et Rad.* **10**, 264 (1949).
- ³⁾ PEKAR, S. I., *Doklady Akad. Nauk SSSR.* **97**, 1011 (1954).
- ⁴⁾ BARKER, W. A., and CHRAPLYVY, Z. V., *Phys. Rev.* **89**, 446 (1953).
- ⁵⁾ VERDE, M., *Nuovo Cimento* **12**, 452 (1954).

Äquivalente periodische Potentiale*)

von O. Steinmann, Zürich.

(26. VIII. 1957.)

Zusammenfassung. Untersucht wird die Bewegung eines Elektrons in einem eindimensionalen periodischen Potential. Es wird gezeigt, dass durch die effektive Masse das Potential nicht eindeutig bestimmt ist.

1. Einleitung.

In der Festkörperphysik besteht die Tendenz, alle auftretenden Grössen durch die effektive Masse auszudrücken, ohne die zugrundeliegenden Wechselwirkungen explizit einzuführen¹⁾. Dadurch erhebt sich die Frage, inwieweit die effektive Masse überhaupt das dynamische Verhalten des untersuchten Systems beschreibt. Diese Frage wird hier für ein Modell untersucht, nämlich für die Bewegung eines Elektrons in einem eindimensionalen periodischen Potential. Es zeigt sich, dass kontinuierliche Scharen von Potentialen existieren, die zu der gleichen Energieabhängigkeit der effektiven Masse $m^*(E)$ führen. Die Kenntnis von $m^*(E)$ liefert also keine vollständige Beschreibung des Systems.

2. Mathematische Hilfsmittel.

Die Schrödingergleichung in einem eindimensionalen periodischen Potential lautet

$$\psi'' + [E - V(x)]\psi = 0, \quad V(x+1) = V(x). \quad (1)$$

Die benötigten Eigenschaften dieser Gleichung sollen hier ohne Beweise²⁾ zusammengestellt werden:

Zu jedem Wert des Parameters E existieren zwei Lösungen mit der Eigenschaft (Theorem von Floquet)

$$\begin{aligned} u(x+1) &= e^{ik} u(x), \\ v(x+1) &= e^{-ik} v(x). \end{aligned} \quad (2)$$

E durchläuft beim Anwachsen abwechselungsweise Intervalle, wo k reell, resp. komplex ist (die erlaubten, resp. verbotenen Bänder der Festkörperphysik).

*) Auszug aus der ETH.-Diplomarbeit des Verfassers.

$u(x)$ und $v(x)$ bilden im allgemeinen ein Fundamentallösungssystem (falls $k \neq n\pi$). Ein anderes Fundamentalsystem $f(x)$, $g(x)$ wird definiert durch die Anfangsbedingungen

$$\begin{aligned} f(0) &= 1 & f'(0) &= 0 \\ g(0) &= 0 & g'(0) &= 1. \end{aligned} \quad (3)$$

Es gilt bis auf konstante Faktoren in u und v :

$$\begin{aligned} u(x) &= g(1) f(x) + [e^{ik} - f(1)] g(x) \\ v(x) &= g(1) f(x) + [e^{-ik} - f(1)] g(x). \end{aligned} \quad (4)$$

Die Funktion $k(E)$ ergibt sich aus

$$2 \cos [k(E)] = f(1, E) + g'(1, E). \quad (5)$$

Wird in (1) $V(x)$ variiert, so gehorcht die Variation $\delta\psi$ von ψ der Gleichung

$$(\delta\psi)'' + (E - V) \delta\psi = \psi \delta V.$$

Für $\psi = f, g$ ergeben sich die Lösungen

$$\delta f(x) = \int_0^x G(x, t) f(t) \delta V(t) dt \quad (6)$$

$$\delta g(x) = \int_0^x G(x, t) g(t) \delta V(t) dt$$

mit

$$G(x, t) = g(x) f(t) - f(x) g(t). \quad (7)$$

3. Äquivalente Potentiale.

Die effektive Masse m^* wird definiert durch

$$\frac{1}{m^*} = \frac{d^2 E}{d k^2} \quad (8)$$

m^* ist eine Funktion von k und damit von E . Aus dieser Funktion lässt sich mit Hilfe der Definition (8) der Zusammenhang $E = E(k)$ ermitteln. Potentiale, für die dieser Zusammenhang der gleiche ist, nennen wir äquivalent.

Wir beweisen nun folgende Aussage:

Satz.

Zu jedem periodischen Potential $V_0(x)$ existieren kontinuierliche Scharen $V(x, s)$, $0 \leq s \leq s_0$, $s_0 > 0$, von äquivalenten periodischen Potentialen mit $V(x, 0) = V_0(x)$.

Zum Beweis dieses Satzes geben wir zuerst eine infinitesimale Variation von V_0 an, die $E(k)$ ungeändert lässt und beweisen dann die Integrierbarkeit dieser Variation.

Sei $\delta = \partial/\partial s$. Nach (5) lautet die Äquivalenzbedingung

$$\delta f(1, E, s) + \delta g'(1, E, s) = 0 \quad (9)$$

für alle E und s . Mit Hilfe von (6) wird das

$$\int_0^1 K(t, E, s) \delta V(t, s) dt = 0, \quad (10)$$

wobei

$$K(t) = g(1) f^2(t) - [f(1) - g'(1)] f(t) g(t) - f'(1) g^2(t), \quad (11)$$

oder mit (4) umgerechnet

$$K(t) = \text{const} \cdot u(t) v(t). \quad (12)$$

Dabei sind noch überall die Argumente E und s hinzuzudenken.

Die Bedingung (10) wird erfüllt durch

$$\delta V(x, s) = K'(x, E_0, s) \equiv K'_0(x, s), \quad (13)$$

wobei E_0 eine beliebige, festgewählte Energie bedeutet. Der Beweis wird geführt nach einem Verfahren von JOST und KOHN³). Seien $y(x)$, $z(x)$ zwei Lösungen von (1), die zu den Energiewerten E resp. E_0 gehören. Dann gilt

$$\int_0^1 y^2(z^2)' dx = \int_0^1 yz(yz)' dx + \int_0^1 yz(yz' - y'z) dx.$$

Das erste Integral ist trivial, das zweite kann mit Hilfe der Schrödingergleichung umgeformt und schliesslich berechnet werden:

$$\begin{aligned} 2 \int_0^1 yz(yz' - y'z) dx &= 2(E - E_0) \int_0^1 \left\{ y(x) z(x) dx \int_x^1 y(t) z(t) dt \right\} \\ &= (E - E_0) \left[\int_0^1 yz dt \right]^2 \Big|_0^1 \\ &= (E - E_0)^{-1} (yz' - y'z)^2 \Big|_0^1. \end{aligned}$$

Also:

$$2 \int_0^1 y^2(z^2)' dx = (yz)^2 \Big|_0^1 + (E - E_0)^{-1} (yz' - y'z)^2 \Big|_0^1. \quad (14)$$

Setzt man $y = Au + Bv$, $z = Cu_0 + Dv_0$, so erhält man durch Koeffizientenvergleich und unter Berücksichtigung von (2) schliesslich

$$\int_0^1 u v (u_0 v_0)' dx = \text{const} \int_0^1 K K_0' dx = 0.$$

Damit ist die Behauptung (13) bewiesen, wenigstens für den Fall $E \neq E_0$. Für $E = E_0$ ist der Beweis aber trivial:

$$2 \int_0^1 K_0 K_0' dx = K_0^2|_0^1 = 0,$$

da K_0 nach (12) periodisch ist.

Aus (13) lässt sich nun durch Integration eine Schar der im Satz angegebenen Art gewinnen. Für $E = E_0$ muss gelten:

$$\begin{aligned} \delta V(x, s) &= K'(x, s) \\ f''(x, s) + E f(x, s) &= V(x, s) f(x, s) \\ g''(x, s) + E g(x, s) &= V(x, s) g(x, s) \end{aligned} \quad (15)$$

mit den Anfangsbedingungen (3) und

$$V(x, 0) = V_0(x), \quad f(x, 0) = f_0(x), \quad g(x, 0) = g_0(x). \quad (16)$$

Dabei bedeutet $\delta = \partial / \partial s$, $' = \partial / \partial x$. V_0 , f_0 , g_0 sind das Ausgangspotential und die zugehörigen Lösungen der Schrödingergleichung. Aus dem System (13) lässt sich V eliminieren mit Hilfe der Beziehungen (6). Es ergibt sich das neue System.

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(x, s)}{\partial s} &= \int_0^x G(x, t; s) f(t, s) K'(t, s) dt \\ \frac{\partial g(x, s)}{\partial s} &= \int_0^x G(x, t; s) g(t, s) K'(t, s) dt. \end{aligned} \quad (17)$$

Zur Lösung dieser Gleichungen machen wir den Reihenansatz

$$f(x, s) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n(x) s^n, \quad g(x, s) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n(x) s^n. \quad (18)$$

Durch Einsetzen in die Definitionen (7) und (11) erhält man die weiteren Reihen

$$G(x, t; s) = \sum_{n=0}^{\infty} G_n(x, t) s^n, \quad K(x, s) = \sum_{n=0}^{\infty} K_n(x) s^n. \quad (19)$$

Einsetzen in (17) liefert durch Koeffizientenvergleich

$$\begin{aligned}(n+1) f_{n+1} &= \int_0^x \sum_{i+j+h=n} G_i f_j K'_h dt \\ (n+1) g_{n+1} &= \int_0^x \sum_{i+j+h=n} G_i g_j K'_h dt.\end{aligned}\quad (20)$$

Da G_n, K_n bestimmt sind durch die f_i, g_i mit $i \leq n$, treten rechts nur die f_i, g_i mit $i \leq n$ auf. (20) erlaubt also die rekursive Bestimmung aller f_n, g_n . (f_0, g_0 sind bekannt gemäss (16).)

Für $0 \leq x \leq 1$ konvergiert das Verfahren in einem endlichen s -Intervall $|s| < s_0$ (Beweis siehe Abschnitt 4). Aus den so ermittelten f, g erhält man schliesslich das gesuchte Potential

$$V(x, s) = \frac{f''(x, s)}{f(x, s)} + E_0 = \frac{g''(x, s)}{g(x, s)} + E_0 = \int_0^s K'(x, S) dS + V_0(x) \quad (21)$$

in $0 \leq x \leq 1$. Die Ausdehnung auf die ganze x -Achse geschieht durch periodische Fortsetzung und bietet keine Schwierigkeiten.

Trivialerweise erhält man zu $V_0(x)$ äquivalente Potentiale durch Verschiebung von V_0 längs der x -Achse. Es kann gezeigt werden, dass unsere $V(x, s)$ nicht von dieser trivialen Form sind.

Ein wichtiger Spezialfall ist noch zu erwähnen: Für $V_0 \equiv 0$ (freie Elektronen) ergibt unser Verfahren $\delta V \equiv 0$ und damit $V(x, s) \equiv 0$. Man kann allgemeiner zeigen, dass in diesem Fall keine Scharen von äquivalenten Potentialen der in unserem Satz angegebenen Art existieren können.

4. Konvergenz des Verfahrens.

Wir betrachten das Intervall $0 \leq x \leq 1$. Sei dort

$$|f_k|, |g_k|, |f'_k|, |g'_k| < A_k = \text{const} < \infty$$

für $k \leq n$ (erfüllt für $n = 0$). Dann ist gemäss Definition

$$|G_k| < 2 \sum_{i+j=k} A_i A_j, \quad |K'_k| < 8 \sum_{i+j+h=k} A_i A_j A_h.$$

Die Rekursionsformel (20) liefert dann

$$|f_{n+1}| \leq \frac{1}{n+1} \int_0^1 \left| \sum_{i+j+h=n} G_i f_j K'_h \right| dt < \frac{16}{n+1} \sum_{\Sigma i_h=n} \prod_{h=1}^6 A_{i_h} \equiv A_{n+1}.$$

Analog:

$$|g_{n+1}| < A_{n+1}.$$

Wegen $G_n(x, x) = 0$ folgt aus (20)

$$(n+1) f'_{n+1}(x) = \int_0^x \sum_{i+j+h=n} \frac{\partial G_i(x, t)}{\partial x} f_j(t) K'_h(t) dt$$

und daraus wie oben

$$|f'_{n+1}| < A_{n+1}$$

und analog

$$|g'_{n+1}| < A_{n+1}.$$

Die Reihen (18) werden also majorisiert durch

$$y(s) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n s^n.$$

Nach Definition ist

$$(n+1) A_{n+1} = 16 \sum_{\sum i_h = n} \prod_{h=1}^6 A_{i_h}.$$

Multiplikation mit s^n und Summation über n ergibt

$$\frac{dy}{ds} = 16 y^6.$$

Diese Gleichung hat die Lösung

$$y = A_0 (1 - 80 A_0^5 s)^{-1/5}$$

$y = \sum A_n s^n$ konvergiert also gleichmäßig und absolut in

$$|s| \leq s_0 < (80 A_0^5)^{-1}$$

und damit auch die Reihen für f und g .

Literaturverzeichnis.

- ¹⁾ KITTEL und MITCHELL, Phys. Rev. **96**, 1488 (1954); LUTTINGER und KOHN, Phys. Rev. **97**, 869 (1955); KOHN, Phys. Rev. **105**, 509 (1957).
- ²⁾ M. J. O. STRUTT, Lamé'sche, Mathieu'sche und verwandte Funktionen. Erg. Math. Bd. I₃, Springer 1932, p. 12 ff.
- ³⁾ JOST und KOHN, Phys. Rev. **88**, 382 (1952).

Untersuchungen an anorganischen Szintillations-Phosphoren unter besonderer Berücksichtigung von Cäsiumjodid

von H. Knoepfel, E. Loepfe und P. Stoll (ETH., Zürich).

(12. VIII. 1957.)

Summary. In the first part, the properties of CsI(Tl) as a scintillation material, are described. For α -particles of 5.3 MeV a decay time τ_0 of 0.55 μ s and a resolving power R of 3.5% have been measured; the maximum λ_{\max} of the emission is near 5900 Å, and the absolute efficiency η_P of the phosphor is 6.5%. If the melt of CsI pure is overheated in the vacuum and then crystallized, a very effective scintillation phosphor results without any addition of an activator; η_P is 9.3%, and λ_{\max} — 4100 Å.

In the second part, experimental results concerning the emission centres of CsI-phosphors are recorded. The decay time and the intensity as a function of temperature for α -particle excitation, the excitation function in the ultraviolet region and the spectral emission for ultraviolet and corpuscular excitation of CsI probes of different preparation modes have been measured. There results strong evidence that in CsI(Tl) there are not the Tl-complexes that act as emission centres, but that iodine vacancies play a predominant role. The Tl-ion attracts several iodine ions and forms a Fromherz complex. In this way vacancies in the iodine lattice are formed. The emission of the CsI-phosphors is influenced by the Tl-ions, but the same influence can be observed after the incorporation of iodine molecules. The undisturbed centres are formed by crystallization of the overheated melt in the vacuum.

A. Thalliumaktiviertes Cäsiumjodid (CsJ(Tl)) als Szintillationsphosphor.

1. Einleitung.

Bei Korpuskularstrahlen kleiner Reichweite spielt sich der Szintillationsprozess innerhalb einer Schicht von einigen μ Tiefe ab. Sollen die von monoenergetischen Teilchen hervorgerufenen Szintillationen uniform sein, so ist eine sehr homogene Oberfläche nötig. Polykristallines Material scheidet von vornherein aus, und unter den als genügend grosse Einkristalle züchtbaren Substanzen müssen solche gewählt werden, die nicht hygroskopisch sind. Denn die Wahrung einer optisch sauberen Oberfläche an einem stark hygroskopischen Material im Zusammenhang mit einem Instrument, das zu Routinemessungen verwendet werden soll, ist praktisch unmöglich.

Man hat an einen für die Energiespektroskopie von Korpuskularstrahlen kleiner Eindringtiefe geeigneten Phosphor folgende Anforderungen zu stellen:

- a) Die Photonenausbeute η_p soll möglichst gross sein.
 - b) Die spektrale Verteilung der Lichtemission soll mit der spektralen Empfindlichkeit der Photokathode übereinstimmen.
 - c) Die Abklingzeit τ_0 soll in der Grössenordnung $1 \mu s$ liegen.
 - d) Der Phosphor soll nicht hygroskopisch sein.
 - e) Es sollen sich genügend grosse Einkristalle züchten lassen.
- Hat der Phosphor ausserdem eine hohe mittlere Massenzahl Z , so ist er auch für die γ -Spektroskopie geeignet.

2. *CsJ(Tl) in der α -Spektroskopie.*

a) Präparation der Kristalle.

Einige Schwierigkeiten bereitete beim CsJ(Tl) die Herstellung von sauberen Oberflächen. NaJ(Tl) kann ohne weiteres bei Zimmertemperatur gespalten werden, und man erhält damit auf einfache Weise geeignete Flächen. CsJ dagegen ist wesentlich weicher und Spaltversuche führten auch bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht zum Ziel. Bei Kristallen ohne Tl-Zusatz lassen sich auf chemischem Wege für Szintillationszwecke genügend reproduzierbare Oberflächenverhältnisse erreichen. Die roh geschliffenen Kristallplättchen werden zu dem Zweck in einer Mischung von 80% Methylalkohol und 20% destilliertem Wasser bewegt, bis sie vollständig transparent erscheinen. Dann schwenkt man sie in absolutem Alkohol zur Entfernung des Wassers, und nach dem Herausnehmen wird möglichst viel vom haftengebliebenen Alkohol mit Filterpapier weggesaugt. Da die Löslichkeit von CsJ in Alkohol¹⁾ gering ist, schadet der noch verbleibende Alkoholfilm nicht weiter.

Die thalliumaktivierten Kristalle dagegen widersetzten sich allen Versuchen, sie auf chemischem Wege zu polieren. Im Beisein von H_2O geht das CsJ mit dem Tl eine gelbe Komplexverbindung ein, die ausfällt und die Kristalloberfläche trübt. Unter den wenigen organischen Lösungsmitteln, in denen CsJ eine merkliche Löslichkeit zeigt, konnte keines gefunden werden, in dem gleichzeitig die Tl-Ionen in Lösung gehen.

Die besten Resultate konnten durch rein mechanische Politur erhalten werden. Die Kristalle wurden vorerst auf die Grösse von $7 \times 7 \times 1$ mm gesägt; dann erfolgte der Grobschliff mit Korund von zunehmender Feinheit. Diese Arbeit wurde von Hand aus-

¹⁾ Wir möchten an dieser Stelle den Herren G. WEISSENBERG und Dr. NITSCHMANN von der Firma Ernst Leitz in Wetzlar herzlich danken für die fruchtbaren Diskussionen und die Überlassung von CsJ-Einkristallen.

geführt, und zwar auf einer Glasplatte, die mit schwach geleinem Papier bespannt war. Das Schleifen wurde durch Zugabe von einigen Tropfen Silikonöl zum Korund wesentlich erleichtert. Die auf diese Weise vorpolierten Plättchen wurden in Äther sorgfältig vom anhaftenden Öl und Korund gereinigt (CsJ ist in Äther praktisch unlöslich). Hierauf erfolgte die eigentliche Politur, und zwar vorerst auf dieselbe Weise wie der Schliff, nur wurde an Stelle von Korund feines Eisenoxydpulver verwendet. Der Silikonölfleck auf der Polierplatte muss den Eisenoxydfleck ganz umschliessen, d. h. es muss eine ringförmige Zone vorhanden sein, wo nur Öl, aber kein Eisenoxyd liegt. Mit den kreisförmigen Polierbewegungen wechselnder Richtung wurde sukzessive vom Eisenoxyd ins reine Öl und schliesslich aufs trockene Papier übergegangen. Gleichzeitig sollte der Druck des Fingers auf den Kristall immer mehr nachlassen. In der letzten Phase, d. h. auf dem trockenen Papier, darf er gerade noch so gross sein, dass man mit dem Finger nicht vom Kristall abgleitet. Die benützten Gummihandschuhe werden mit Vorteil an der Fingerspitze aufgeraut.

b) Herstellung der Polonium-Eichquelle.

Es muss vorausgesetzt werden können, dass die Linienbreite der Eichquelle vernachlässigbar ist gegen das energetische Auflösungsvermögen des Zählers. Aus diesem Grunde wurde viel Sorgfalt auf die Herstellung einer einwandfreien α -Eichquelle verwendet.

Gemäss den Ergebnissen von HOFFER²⁾ zeigen auf Quarz aufgedampfte Po-Schichten keinerlei Diffusionseffekte. Es wurde deshalb so vorgegangen, dass im H_2 -Strom aus 0,1 n HCl-Lösung von RaD Polonium elektrolytisch auf Pt abgeschieden wurde. Um das Po vom gleichzeitig abgeschiedenen RaD und RaE zu trennen, wurde nach der Elektrolyse das Pt-Blech im Hochvakuum auf 500° C erhitzt; das Po dampfte dabei zu 80% auf die über das Pt-Blech gehaltene Quarzplatte ab, während das RaD und RaE bei dieser Temperatur noch vollständig zurückblieb. Für die Messungen wurde auf der Quarzplatte eine Fläche von 3 mm Durchmesser ausgeblendet. Die Stärke der Quelle betrug dann noch etwa 3500 Zerfälle/s in den Raumwinkel 2π ; demzufolge war der Quarzträger noch längst nicht einmolekular belegt. Eine Selbstabsorption kann daher ausgeschlossen werden.

c) Messung der Abklingzeit.

Die Anstiegsflanke des Multiplierimpulses gibt in guter Näherung den Abklingverlauf der Szintillation wieder, wenn nur dafür gesorgt wird (Formel 4), dass die Zeitkonstante des Integrationsgliedes am Multiplier gross ist gegen die Abklingzeit des Phosphors.

Das am einfachsten realisierbare Stromintegrationsnetzwerk ist eine RC -Parallelkombination. Im vorliegenden Fall des Szintillationszählers wird R gebildet aus dem Anodenwiderstand R_0 des Vervielfachers und dem Gitterwiderstand R_g des Kathodenfolgers, und C aus den Streukapazitäten C_0 und C_e beider Röhren. Zur

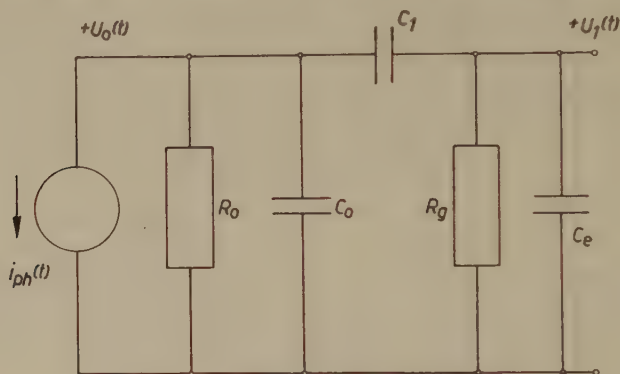


Fig. 1.

Vollständiges Schaltbild des Integriernetzwerkes.

Abtrennung der Hochspannung muss ein weiterer Kondensator C_1 eingeschaltet werden, der aber für die prinzipielle Funktion des Speichergliedes unwesentlich ist (Fig. 1).

Für den vom Multiplier gelieferten Stromimpuls ergibt sich folgender Ausdruck:

$$I_{ph} = \frac{N \cdot q}{\tau_0} \cdot e^{-t/\tau_0} \quad (1)$$

N = Anzahl der Elektronen, die pro Szintillation an der Multiplieranode erscheinen.

τ_0 = Abklingzeit des Phosphors.

q = Elektronenladung.

Wird mit der Laplace-Transformierten von (1) in die Durchlassfunktion des Integriernetzwerkes eingegangen, so ergibt sich nach erfolgter Rücktransformation für

$$U_1(t) = \frac{N \cdot q}{\tau_0 (C_0 + C_e)} [A \cdot e^{-t/\tau_0} + B \cdot e^{-t/\tau_1} + C \cdot e^{-t/\tau_2}] \quad (2)$$

Der dritte Term dieses Ausdruckes wird klein, sobald $C_1 \gg C_0, C_e$ ist; die Ausgangsimpulse haben dann näherungsweise die Form

$$U_1(t) \simeq \frac{Nq}{C_0 + C_e} \cdot \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_0} [e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_0}] \quad (3)$$

worin

$$\tau_1 = (C_0 + C_e) \left(\frac{R_0 \cdot R_g}{R_0 + R_g} \right) \quad (3a)$$

die effektive Zeitkonstante des Netzwerkes bezeichnet.

Bei der Dimensionierung sind zwei Grenzfälle besonders wichtig; der eine liegt vor, wenn die Zeitkonstante τ_1 sehr gross ist gegen τ_0 :

$$U_1(t) \simeq \frac{Nq}{C_0 + C_e} (e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_0}) \quad (4)$$

Die Impulsanstiegsflanke (Fig. 2) wird praktisch allein bestimmt durch die Abklingkonstante des Phosphors, während der Abfall des

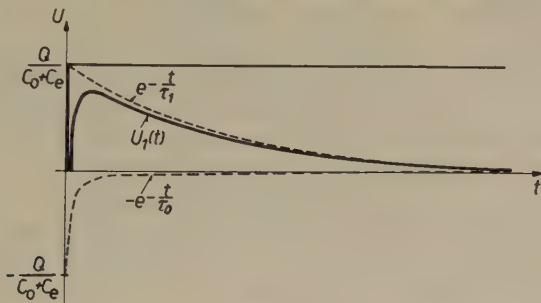


Fig. 2.

Impulsform $U_1(t)$ am Ausgang des Integriernetzwerkes.

Impulses praktisch nur vom Netzwerk abhängt. Weiter erreicht unter dieser Voraussetzung die Impulsspitze nahezu den maximal möglichen Wert (d. h. den Wert, den die Spannung bei idealer Inte-

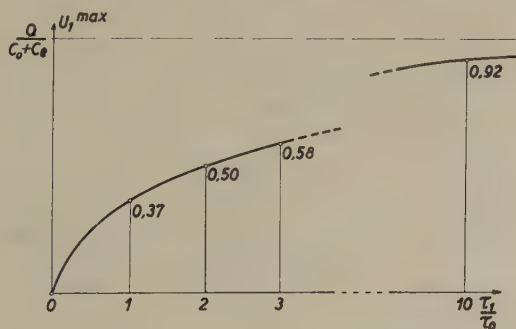


Fig. 3.

Spitzenwert des Ausgangsimpulses in Funktion von τ_1/τ_0 .

gration, ohne gleichzeitige Entladung, erreichen würde) von $Nq/(C_0 + C_e)$. Der Ausdruck (4) liefert die Grundlage für die Messung der Abklingzeiten.

Der andere Grenzfall, der hier nicht weiter diskutiert werden soll, liegt dann vor, wenn $\tau_0 \gg \tau_1$ ist.

Im allgemeinen Fall ist die Spitzenspannung des Impulses gegeben durch den Ausdruck

$$U_1^{\max} = \frac{Nq}{C_0 + C_e} \left(\frac{\tau_1}{\tau_0} \right)^{\frac{1}{1-\tau_1/\tau_0}} \quad (5)$$

Fig. 5 zeigt den Verlauf von U_1^{\max} als Funktion von τ_1/τ_0 ; daraus ist zu entnehmen, dass im ersten Grenzfalle ($\tau_0 \ll \tau_1$) für $\tau_1 = 10 \tau_0$ bereits 92% des optimalen Wertes erreicht sind.

Eine eingehende Berechnung zeigt, dass unter der Bedingung $\tau_1 \gg \tau_0$ nicht nur die maximale Impulshöhe, sondern gleichzeitig das beste Signal/Rauschverhältnis erreicht wird. Dementsprechend wurde für die vorliegenden Messungen τ_1 auf $100 \mu s$ eingestellt.

Die Messung der Abklingkonstante erfolgte in der Weise, dass die monoenergetische Po-Linie der Eichquelle auf einen gemäss Abschnitt a sauber polierten Kristall eingestrahlt wurde. Durch Ausmessen des auf dem Oszillographen wiedergegebenen Impulses

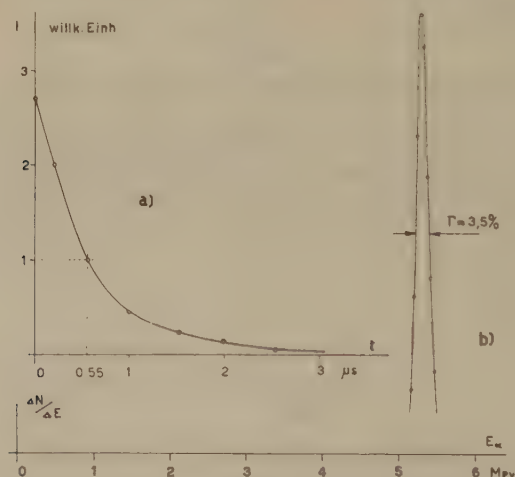


Fig. 4.

- a) Abklingzeit von CsJ(Tl); ausgezogene Kurve: Exponentialfunktion für $\tau_0 = 0,55 \mu s$.
 b) Spektrum der Po-Eichquelle, ausgemessen mit CsJ(Tl).

(Fig. 4a) konnte die Abklingzeit zu $0,55 \mu s$ bestimmt werden. Die Genauigkeit ist entsprechend der Linienbreite $\pm 3\%$. Innerhalb dieser Grenze folgt der Abklingverlauf einer Exponentialfunktion.

d) Energetisches Auflösungsvermögen.

Fig. 4b zeigt die mit einem Einkanal-Differentialanalysator ausgemessene Impulshöhenverteilung eines guten Kristallexemplares bei Einstrahlung der Po-Linie. Unmittelbar vor dem Kristall wurde

eine Blende von 2 mm Durchmesser angebracht, die die Randeffekte auszuschalten hatte (Kristalldimensionen: $5 \times 5 \times 0,3$ mm). Das erreichte Auflösungsvermögen beträgt 3,5%. Dieses Auflösungsvermögen ist bei Beachtung der in Abschnitt A angegebenen Poliermethode gut reproduzierbar. Die zeitliche Reproduzierbarkeit ist ebenfalls sehr gut; so wurden z. B. mit demselben Kristall Messungen ausgeführt, die vier Monate auseinanderlagen. Es konnte keine Verminderung des energetischen Auflösungsvermögens festgestellt werden, obwohl der Kristall in der Zwischenzeit nicht nachbehandelt wurde.

Bezüglich der spektralen Emissionsverteilung und der absoluten Lichtausbeute sei auf den Teil B verwiesen.

3. CsJ(Tl) in der γ -Spektroskopie.

In Tabelle 1 sind die berechneten linearen Absorptionskoeffizienten μ und die Photo-Absorptionskoeffizienten μ_p von CsJ und NaJ miteinander verglichen. Es wurden dazu die Ergebnisse von

Tabelle 1.
Vergleich von CsJ und NaJ nach der Arbeit von MAEDER

γ - Ener- gie	Lin. Absorptions- Koeffizient μ		$\mu_p/\mu^*)$		Ansprech-Wahrscheinlichkeit					
MeV	cm ⁻¹				$l = 1$ cm		$l = 2,5$ cm		$l = 10$ cm	
	NaJ	CsJ	NaJ	CsJ	NaJ	CsJ	NaJ	CsJ	NaJ	CsJ
0,25	0,77	1,12	0,52	0,60	0,54	0,67	0,85	0,94	1	1
0,5	0,33	0,43	0,17	0,21	0,28	0,35	0,56	0,66	0,96	0,98
1	0,21	0,25	0,049	0,068	0,19	0,22	0,40	0,46	0,87	0,92
2	0,147	0,180	0,016	0,025	0,136	0,165	0,31	0,36	0,77	0,83
3	0,125	0,155	0,008	0,009	0,117	0,143	0,27	0,32	0,71	0,78

*) μ_p = Linearer Photo-Absorptionskoeffizient.

MAEDER *et al.* verwendet. Der lineare Absorptionskoeffizient und der Photokoeffizient ist für CsJ bei allen Energien um mindestens 20% höher als für NaJ. Speziell im Energiebereich von 1—2 MeV liegt das Verhältnis vom Anteil der Photoelektronen zum Anteil der Comptonelektronen günstiger, d. h. der effektive Anteil an Photoelektronen ist höher.

Wir möchten den Herren Dr. MAEDER und BEUSCH bestens danken für die Ausführung dieser Rechnung, sowie für die Ausmessung der Cs¹³⁷-Linie mittels eines CsJ(Tl)-Einkristalles.

In Tabelle 2 sind die experimentell erhaltenen Photoanteile eines zylindrischen CsJ-Kristalles mit den Ausmassen $2,5 \times 2,5$ cm angegeben. Die entsprechenden Daten für NaJ wurden ³⁾ entnommen.

Fig. 5 zeigt das Impulsspektrum der Cs^{137} -661-keV-Linie. Die Impulse des Du Mont 6292-Multipliers wurden verstärkt und von einem photographischen Graukeilspektrographen wiedergegeben. Die experimentell bestimmte Halbwertsbreite der Photo-

Tabelle 2.

Vergleich von NaJ und CsJ für die Gammalinien von Hg^{203} und Cs^{137} .

Quelle	γ -Energie keV	Effektiver Photo- anteil für zyl. Kristall $d = 2,5$ cm $l = 2,5$ cm		Zahl der Photonen im Photoanteil/ Zahl der einfallenden Photonen	
		CsJ	NaJ	CsJ	NaJ
Hg^{203}	279	82%	75%	73%	60%
Cs^{137}	661	39%	30%	22%	14%

spitze beträgt 14%. Es ist allerdings zu bemerken, dass der benützte Kristall optisch nicht einwandfrei war, indem ein Überschuss an Tl eine Trübung verursachte.

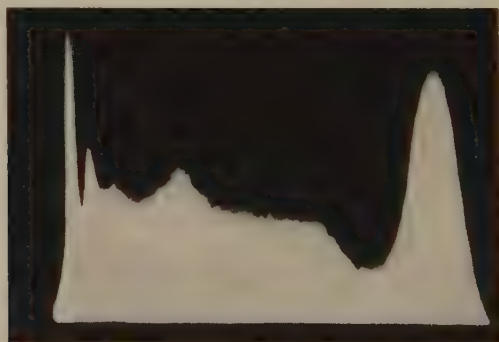


Fig. 5.

Cs^{137} -Gammasktrum, aufgenommen mit CsJ(Tl)-Kristall von $2,5 \times 2,5$ cm.

Die gemessenen Impulshöhen lagen zwischen denen von zwei verschiedenen Exemplaren von NaJ(Tl)-Kristallen bei Benützung derselben Multiplerröhre.

Bei langdauernder intensiver Gammaeinstrahlung ($I > 100$ r) wurde bei einem einzelnen Kristallexemplar eine Rotfärbung festgestellt, die durch eine 2—3stündige Erwärmung auf etwa 150°C ohne Beeinträchtigung der Szintillationseigenschaften wieder beseitigt werden konnte.

B. Untersuchungen über den Aufbau der Lumineszenzzentren von CsJ-Phosphoren.

1. Einleitung.

Der Lumineszenzvorgang lässt sich in den Anregungs- und den Emissionsprozess aufteilen. In Gasen finden beide Prozesse innerhalb ein und desselben Moleküles statt. Man kann deshalb am Modell des isolierten Moleküles geeignete Vereinfachungen vornehmen und gelangt damit zu theoretischen Aussagen, die gut mit den Experimenten übereinstimmen. Im Gegensatz dazu sind in anorganischen Kristallen im allgemeinen Anregung und Emission räumlich getrennt. Man hat die beiden Vorgänge als Halbleiter- bzw. optischen Prozess bezeichnet. Die ersteren beruhen auf den Photoelektronen und Exzitonen, die bei der Absorption der erregenden Strahlung gebildet werden, und man hat aus diesem Grunde das aus der Halbleiterphysik übernommene Bändermodell darauf angewandt. Dagegen beruhen die optischen Prozesse auf Vorgängen, die sich in energetisch isolierten Zentren abspielen, d. h. auf Vorgängen, bei denen der Kristall nur die Rolle einer Störung spielt.

Während die Halbleiterprozesse relativ gut untersucht sind, weiss man noch wenig über den mikrostrukturellen Aufbau des Emissionszentrums. Das Bändermodell braucht keine Aussagen über diese Struktur, denn es behandelt das Zentrum einfach als Störung im periodischen Gitterpotential; die Bändervorstellung hat deshalb ihrem Wesen nach keine Beziehung zu den optischen Prozessen. Das erklärt die Tatsache, dass die Theorie überhaupt den Emissionsprozess etwas aus den Augen verlor und sich auf die Halbleitervorgänge spezialisierte, und zwar eben aus dem Grunde, weil das Bändermodell eigentlich gar nicht mehr zuständig ist für die zweite Hälfte des Lumineszenzprozesses. Dieses Unzuständigkeit lässt sich am besten illustrieren durch folgende Tatsache: Das Bändermodell enthält als wesentliche Bedingung, dass die Kopplung zwischen den Leitungselektronen und dem Grundgitter vernachlässigbar klein sei. Demnach müsste die Mehrzahl der anorganischen Kristalle mit praktisch 100%iger Quantenausbeute lumineszieren. Gerade das Gegenteil ist aber der Fall; wenn die Kristalle überhaupt lumineszieren, ist die Quantenausbeute in den meisten Fällen viel kleiner als eins. Demzufolge muss der strahlungslose Elektronenübergang weit häufiger sein als der mit Lichtemission verbundene. Gerade diese Tatsache stösst von seiten des Bändermodells auf erhebliche theoretische Schwierigkeiten⁴⁾.

Der Grund, der in lumineszierenden Substanzen zur Statuierung eines Zentrums führte, war der, dass eine Fremdstoffbeimengung

von weniger als 10^{-5} Teilen zu einem normalerweise nicht lumineszierenden Stoff genügt, um ihn zu einem Phosphor mit oft 100% Quantenausbeute zu machen⁵⁾. Das Licht muss also zwingend von einem Gebilde emittiert worden sein, das erst durch die Fremdstoffeinlagerung gebildet wurde.

Bei reinen Alkalihalogeniden gilt als gesichert, dass die erste Grundgitterabsorption einem Elektronenübergang von einem Halogenion zu einem benachbarten Alkaliion zugeschrieben werden muss. Im Gegensatz dazu ist bei thalliumaktivierten Alkalihalogeniden die Absorption noch nicht vollständig geklärt. Nach SEITZ soll die Absorption am Tl-Ion selbst erfolgen. Die Evidenz dafür ist die augenfällige Invarianz des Absorptionsspektrums für die verschiedenen Alkalihalogenide, und das Nichterscheinen des Dublett-spektrums*), das bei einer Absorption am Halogenion vorhanden sein müsste⁶⁾. Diesen Tatsachen entsprechend wurde hier besonderes Gewicht auf die korpuskulare Anregung gelegt, nicht zuletzt aber auch deshalb, weil die Arbeit aus messtechnischen Bedürfnissen im Zusammenhang mit α -Anregung hervorgegangen ist.

In Anbetracht der angeführten Tatsachen ist das CsJ von besonderem Interesse, indem die vorliegenden Messungen zeigen:

a) In Alkalihalogeniden ist bei Zimmertemperatur eine Lumineszenz ohne Fremdstoffeinlagerung möglich.

b) Es existiert starke Evidenz dafür, dass das Thallium gar nicht die ihm bis anhin zugeschriebene Bedeutung beim Emissionsakt hat, dass sein Einfluss vielmehr rein chemischer Natur ist und der Emissionsprozess im Zusammenhang mit Lücken im Anionengitter steht.

c) Man hat im CsJ einen Kristall einfacher Struktur mit einem Lumineszenzprozess von aussergewöhnlich kleinem Anteil an strahlungslosen Elektronenübergängen zur Hand, der zu weiteren Untersuchungen bezüglich der Energieleitung sehr geeignet scheint.

2. Reinigung der Ausgangssubstanzen; Kontrolle der Reinheit.

Es standen folgende Ausgangssubstanzen zur Verfügung (Tab. 3):

Tabelle 3. Übersicht über die Ausgangssubstanzen.

Material	Herkunft	Reinheit
CsJ rein, Pulver	British Drug Houses	unbekannt
CsJ rein, Pulver	Merck	Rubidiumfrei
CsJ rein, Pulver	Riedel de Haën	unbekannt
CsJ rein, Einkristall	Harshaw	unbekannt
CsJ rein, Einkristall	Korth (Riedel de Haën)	unbekannt
CsJ(Tl), Einkristall	Harshaw	unbekannt
CsJ(Tl), Einkristall	Leitz	unbekannt

*) Hier stellte gerade das CsJ immer eine Ausnahme dar, indem an Stelle der bei den anderen Alkalihalogeniden üblichen 2 Absorptionsbanden deren 3 auftreten.

Für die weitere Präparation wurde Pulvermaterial von MERCK nach dem von HILSCH⁷⁾ angegebenen Verfahren gereinigt. Durch Ausmessung des UV-Absorptionsspektrums (Fig. 6) wurde der Reinheitsgrad überprüft. Zur Messung wurde das CsJ in flüssigem Zu-

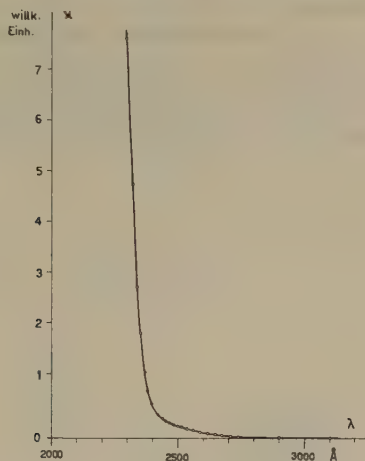


Fig. 6.

Absorptionsspektrum des nachgereinigten Materials (dünne Schicht zwischen Quarzplatten).

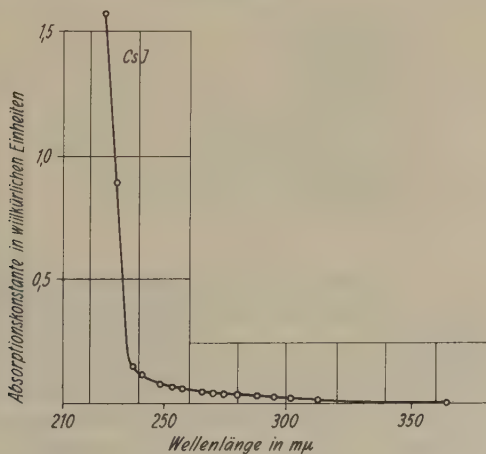


Fig. 7.

Absorptionsspektrum von reinem CsJ (FORRÒ, Z. Physik 58, 613 (1929)).

stand zwischen zwei Quarzplatten eingezogen⁸⁾, die vor den Eintrittsspalt des Monochromators gebracht wurden. Die übrige experimentelle Anordnung ist im Abschnitt 4a beschrieben. Ein Vergleich mit dem von FORRÒ⁸⁾ gemessenen Spektrum (Fig. 7) zeigt, dass die

Reinheit des verwendeten Materials durchaus vergleichbar ist mit den Göttinger-Präparaten. Insbesondere kann keine Tl-Bande beobachtet werden (siehe Fig. 15).

3. Temperaturgang der Abklingzeit τ_0 und der Intensität I bei α -Anregung.

Es wurden pulverförmige und monokristalline Proben von CsJ mit Po- α -Teilchen bestrahlt und bei Temperaturen von $+20$ bis -190°C die Ausbeute und die Abklingzeiten gemessen. Um einen

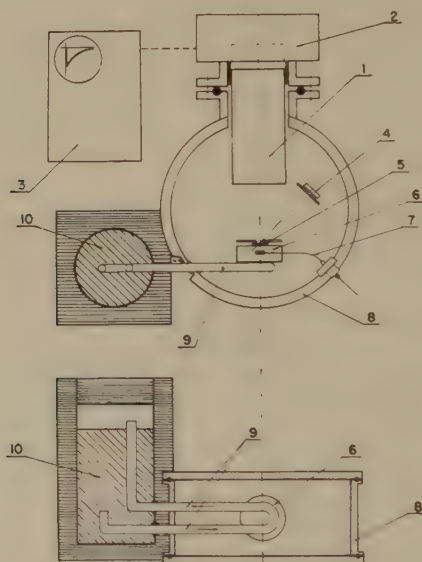


Fig. 8.

Querschnitt durch die Apparatur zur Messung von Abklingzeit und Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur.

- | | |
|------------------------|------------------|
| 1 Röhre | 6 Cu-Block |
| 2 Elektronik | 7 Thermoelement |
| 3 KO(Tektronix 514 AD) | 8 Vakuumkammer |
| 4 α -Quelle | 9 Kühlleitung |
| 5 Präparat | 10 Flüssige Luft |

Vergleichsmaßstab der Lichtausbeute von Pulvermaterial und Einkristallen zu erhalten, wurden beide Präparatformen von CsJ(Tl) unter denselben Bedingungen gemessen. Es zeigte sich, dass die höchsten Impulse beim Pulvermaterial dieselbe Höhe erreichten wie die Impulse bei Verwendung von Einkristallen; die Rückseite der Einkristalle waren dabei mit einem diffusen Al_2O_3 -Reflektor belegt.

Fig. 8 zeigt einen Querschnitt durch die Messanordnung. Sie besteht aus der α -Quelle 4, der CsJ-Probe 5, die von einem mit flüssiger Luft 10 oder Stickstoff gekühlten Cu-Block 6 getragen ist, und dem Multiplier 1. Das Ganze ist in eine Vakuumkammer 8 eingeschlossen, um eine Vereisung des Präparates zu verhüten.

Beim Messen war besonders darauf zu achten, dass die Photokathode des Vervielfachers nicht mitgekühlt wurde, was durch eine räumliche Trennung von Kristallhalter und Röhre erreicht werden konnte. Die Ausmessung der erzeugten Stromimpulse geschah mit Hilfe des Kathodenstrahloszillographen Tektronix 514 AD. Das

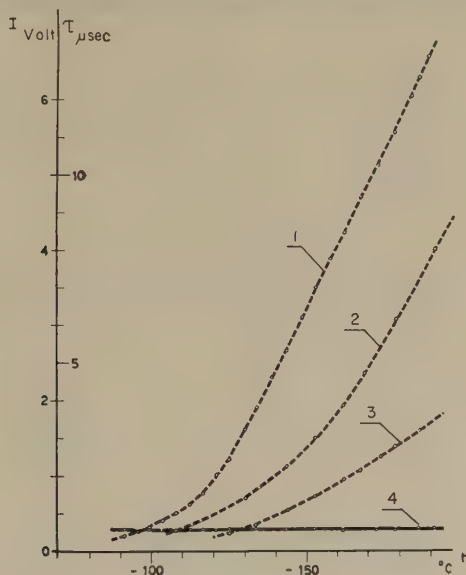


Fig. 9.

Kurve 1: Intensität als Funktion der Temperatur; Material aus wässriger Lösung kristallisiert.

Kurve 2: Dasselbe, aber Präparat 3 h auf 590° C erhitzt.

Kurve 3: Dasselbe für Schmelzflusskristall der Harshaw Chemical Co.

Kurve 4: Abklingkonstante als Funktion der Zeit (für alle drei Präparate gleich).

Integrierglied war gemäss Abschnitt A, 2c auf 100 μ s eingestellt, so dass der Impulsanstieg im Bereich der gemessenen Abklingzeiten praktisch den Lumineszenzabfall des Szintillators darstellte (Totalspannung über den Dynoden 1100 V).

Fig. 9 zeigt den Temperaturgang von Intensität (unterbrochene Kurven 1, 2 und 3) und Abklingzeit (ausgezogene Kurve 4) für reines CsJ. Kurve 1 wurde an einem aus wässriger Lösung erhaltenen Präparat gemessen. Kurve 2 ergab sich mit demselben Präparat, das

aber nunmehr während 3 Stunden auf 590°C erhitzt wurde. Kurve 3 endlich stellt die mit einem aus der Schmelze gezogenen Kristall der Harshaw Chemical Company erhaltenen Resultate dar.

Die bei diesen Präparaten auftretende Fluoreszenzstrahlung soll als die „kalte“ Komponente bezeichnet werden, im Gegensatz zu der bei Tl-aktivierten Proben bei Zimmertemperatur auftretenden „warmen“ Strahlung. Die Abklingkonstante τ_0 (fest ausgezogene Kurve 4) betrug in allen drei Fällen $0,55\ \mu\text{s}$ über den ganzen durchgemessenen Temperaturbereich. Eine Aktivierung des CsJ mit $0,1\text{--}1\%$ Tl (Fig. 10) bringt die kalte Komponente bei allen gemessenen Temperaturen zum Verschwinden. Wie aus den Abbildungen

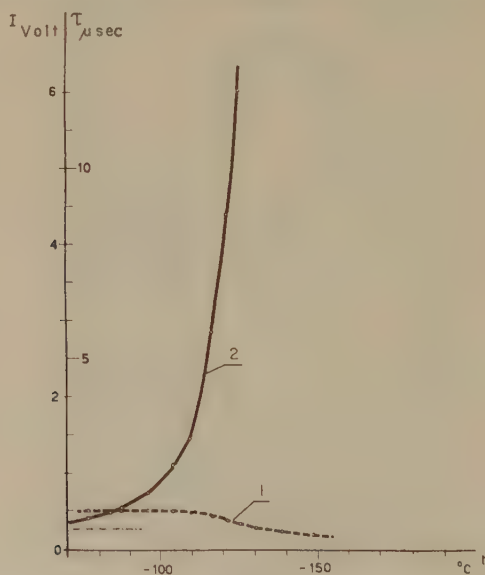


Fig. 10.

Thalliumaktivierter Einkristall (Harshaw); 1: Intensitätsverlauf; 2: Abklingzeit.

hervorgeht, verhält sich die warme Komponente vollkommen anders als die kalte der reinen Kristalle. Die Intensität bleibt bis in die Umgebung von -100°C praktisch konstant und fällt dann ab. Gleichzeitig steigt die Abklingkonstante vom Wert bei Zimmertemperatur sehr stark an (Kurve 2). Wenn reines CsJ während etwa 5 Minuten auf $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$ erhitzt wird, treten beide Komponenten auf (Fig. 11), die kalte des reinen Materials (Kurven 3 und 4), und die warme des Tl-aktivierten (Kurven 1 und 2). Der Effekt lässt sich gut reproduzieren, und zwar mit Material verschiedener Herkunft (Harshaw, British Drug Houses, Riedel de Haën, Merck), und vor allen Dingen bei beliebigen Druckverhältnissen (Schmelzung im

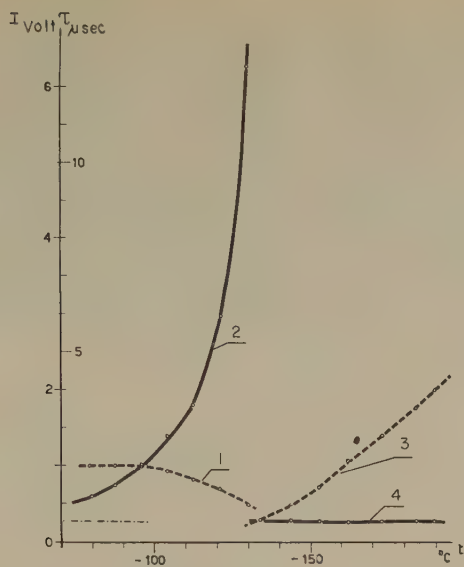


Fig. 11.

Reines Material, 5 Minuten auf 800—900° C erhitzt;
1,3: Intensität; 2,4: Abklingzeit.

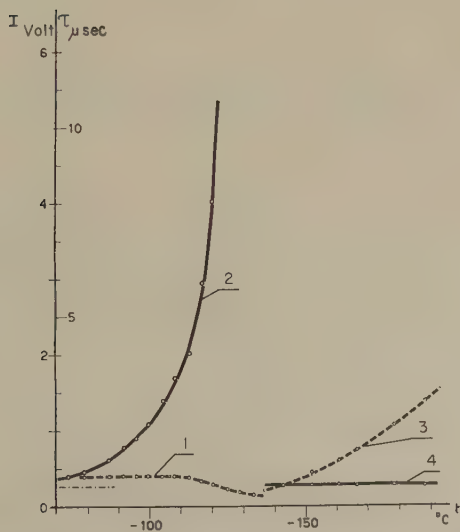


Fig. 12.

Reiner Einkristall (Harshaw); 12 h im Na-Dampf auf 610° C erhitzt;
1,3: Intensität; 2,4: Abklingzeit.

Vakuum, in abgeschlossenem Quarzrohr oder unter 3 Atm. Wasserstoff). Denselben Effekt beobachtet man, wenn reines Material während 12 Stunden im Na-Dampf auf 610°C gehalten wird. Fig. 12 stellt den Temperaturverlauf eines auf diese Weise präparierten Einkristalles der Harshaw dar. Bei den Proben der Fig. 11 und 12 herrschen also bis etwa -125°C in guter Übereinstimmung die Verhältnisse der thalliumaktivierten Präparate vor. Dann folgt eine kurze Temperaturzone, wo die Impulse das Rauschniveau unterschreiten, und von -135°C weg erscheinen Impulse, die in bezug auf Intensität und Abklingkonstante denselben Verlauf mit der Temperatur zeigen wie die reinen, aus Lösungen oder nicht überhitzten Schmelzen gewonnenen Präparate.

Sehr wichtig ist, dass sich die zwei Zustände des reinen Materials, die in den Figuren 9, 11 und 12 zum Ausdruck kommen, durch die angegebenen Behandlungen (Lösung oder Überhitzung der Schmelze) beliebig ineinander überführen lassen. Zur Abklärung der Frage, ob das Wasser bei den aus der Lösung gewonnenen Präparaten eine Rolle spielt, wurde CsJ in Methylalkohol gelöst (im Gegensatz zu NaJ ist CsJ in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer oder gar nicht löslich¹), und analog zum wässrigen Präparat der Temperaturverlauf von τ_0 und I gemessen; es ergab sich eine völlige Übereinstimmung mit diesem. Damit die warme Komponente bei reinem Material erscheint, ist es notwendig, dass die Schmelze überhitzt wird; ein blosses Erhitzen auf den Schmelzpunkt genügt nicht, wie Kurve 3 in Fig. 9 zeigt, die wohl mit einem aus der Schmelze gezogenen Kristall erhalten wurde, aber gemäss den Bedingungen beim Kyropoulos-Verfahren nur wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt worden ist.

Beim Überhitzen der Schmelze kann chemisch eine Joddampfentwicklung festgestellt werden (es wurde Chloroform als Indikator verwendet). In der Folge wurde auch versucht, andere Aktivatoren einzubauen, so Blei, Zinn, Wismut, Silber und Gold, und speziell die Erdalkalien Calcium, Cadmium, Strontium und Barium in Form der Jodide oder Chloride. Die Ergebnisse waren immer dieselben, wie sie die Figuren 11 und 12 zeigen.

4. Die spektralen UV-Anregungsverteilungen.

Als UV-Quelle diente eine Wasserstofflampe, die bei 3000 V betrieben wurde. Die spektrale Zerlegung erfolgte mit einem Quarz-Prismenspektrographen der Firma Fues. Zur Messung des Fluoreszenzlichtes diente ein 1P21-Multiplier, der gleichzeitig mit dem Präparat durch das UV-Spektrum bewegt werden konnte. Um zu ver-

hindern, dass Licht des nahen UV-Bereiches, für das die 1P21 empfindlich ist, in den Multiplier gelangen konnte, wurde zwischen Multiplier und Kristall ein 2,5 mm-Euphosfilter von Leitz gelegt. Die Filterlücke bei 3170 Å wurde mit einem nichtfluoreszierenden natürlichen NaCl-Kristall als Phantom ausgemessen. Alle Anregungsspektren enthalten die entsprechenden Korrekturen. Die Ausmessung der spektralen Intensitätsverteilung der Wasserstofflampe erfolgte mit einem CdS-Photowiderstand von bekannter UV-Empfindlichkeitsverteilung, und für die Wellenlängeneichung des Monochromators wurde das Bogenspektrum von Hg und das Funkenpektrum von Cd benützt. Fig. 13 gibt die am Austrittsspalt des

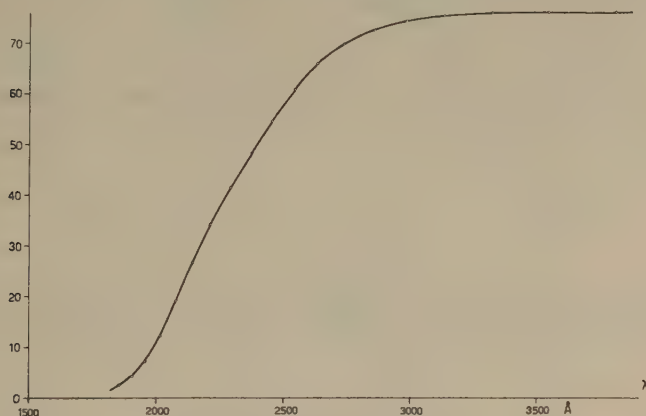


Fig. 13.

Spektrale Intensitätsverteilung der Wasserstofflampe.

Monochromators gemessene UV-Intensitätsverteilung unter Einbezug der Dispersionskorrektur (d. h. für konstantes Wellenlängenintervall) wieder.

Zu den Figuren 14, 16, 17, 18 und 19 ist zu bemerken, dass die willkürliche Intensitätseinheit bei allen dieselbe ist, so dass die Intensitäten untereinander verglichen werden können.

Die Messungen wurden durchwegs an dicken Schichten vorgenommen ($d = 1-3$ mm). Aus den für thalliumaktiviertes Material bekannten Absorptionskoeffizienten kann damit geschlossen werden, dass die Absorption des erregenden UV innerhalb der Schicht praktisch vollständig ist, so dass ohne weiteres Vergleiche zwischen dem Absorptions- und dem Anregungsspektrum gemacht werden dürfen.

Die spektrale Emissionsverteilung ist nicht bei allen Wellenlängen unabhängig von der anregenden Wellenlänge. Die Änderung der

Emissionsfarbe mit der Anregung ist aber in den fraglichen Fällen durchwegs kontinuierlich und über ein derart grosses Wellenlängenintervall verteilt, dass wohl die absoluten Höhen der Anregungsbanden nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden dürfen,

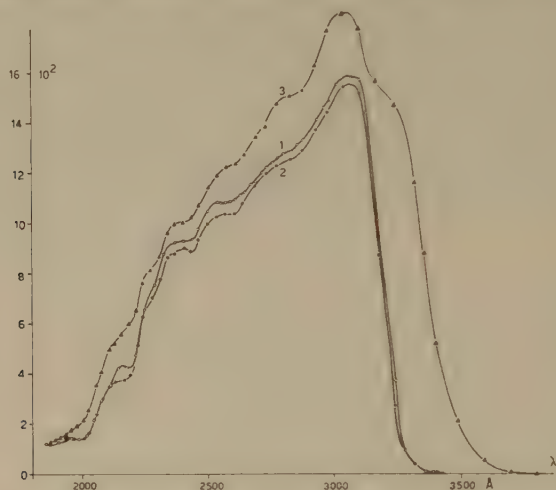


Fig. 14.

Anregungsspektren für CsJ(Tl); 1,2: Drei Tage auseinanderliegende Messungen am selben Kristall der Harshaw; 3: Einkristall von Leitz.

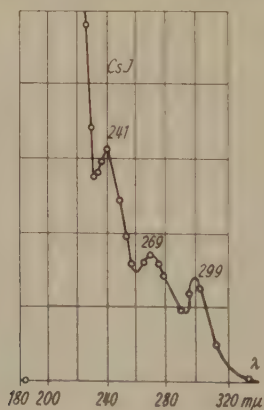


Fig. 15.

Absorptionsspektrum von CsJ(Tl); (FORRÒ, Z. Physik 58, 613 (1929)).

dass dagegen der Einfluss auf die Lage der Banden vernachlässigbar klein wird. Hier interessiert im wesentlichen nur die Lage.

Fig. 14 zeigt drei verschiedene Messungen an Tl-aktivierten Einkristallen. Die Kurven 1 und 2 stellen zwei mehrere Tage auseinander-

ander liegende Messungen am selben Kristall dar (Harshaw). Sie illustrieren die Reproduzierbarkeit und zeigen, dass die schwache Feinstruktur nicht auf apparativen Ungenauigkeiten beruht. Kurve 3 wurde mit einem Kristall von Leitz erhalten; sie soll ihrerseits zeigen, dass die Feinstruktur in den wesentlichen Punkten nicht auf Zufälligkeiten eines einzelnen Kristallexemplares zurückgeführt werden kann. Zu Vergleichszwecken sei ausserdem in Fig. 15 das von FORRÒ gemessene Absorptionsspektrum⁸⁾ von CsJ(Tl) wiedergegeben.

Beim Vergleich der hier erhaltenen Anregungsverteilungen mit dem Absorptionsspektrum fällt sofort auf, dass das Anregungsspektrum keine so ausgeprägte Bandenstruktur zeigt wie die Absorption. Das ist eine sehr wichtige Tatsache, die darauf hinweist, dass die Absorption und die Emission nicht in unmittelbarem Zusammenhang stehen. Die 2410er Absorptionslinie korrespondiert mit einem der schwach ausgeprägten Maxima der Anregungsverteilung,

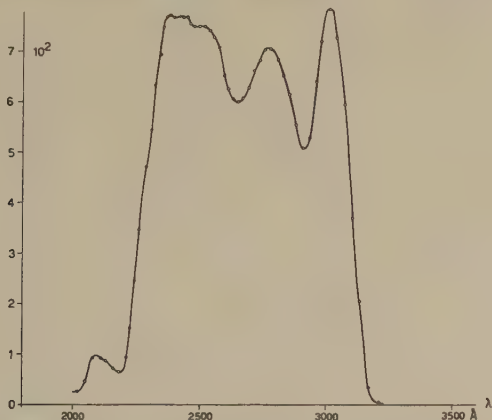


Fig. 16.

Anregungsspektrum von CsJ(Tl) (Harshaw); im Vakuum auf 800–900° C erhitzt.

dagegen kann für die 2990iger Linie überhaupt keine solche Übereinstimmung gefunden werden. Bei 2690 Å ist in der Anregung gar kein ausgeprägtes Maximum zu finden, und das langwellige Maximum liegt höher als 2990 Å. Insbesondere existieren aber neben diesen angedeuteten Maxima noch weitere.

Die Anregung des Leitzkristalles zeigt als Besonderheit, dass der Ausläufer auf der langwelligen Seite weiter reicht als bei den Harshaw-Kristallen. Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch bei einem anderen Züchtungsexemplar der Harshaw, und zwar reichte bei diesem der langwellige Ausläufer noch weiter hinauf als beim

Leitzkristall. Es soll aber hier nicht mehr weiter darauf eingegangen werden, da die Erscheinung offenbar auf Zufälligkeiten bei der Züchtung beruht.

Die Resultate der Fig. 16 wurden mit Material vom selben Kristall wie die Kurven 1 und 2 der Fig. 10 erhalten; nur wurde es in einem Supremaxrohr an laufender Vorvakuumpumpe kurze Zeit auf 800 bis 900° C erhitzt. Am oberen Rand des Supremaxrohres setzte sich dabei ein deutlich sichtbarer Belag von gelbem Thalliumjodid ab¹⁾. In der Fig. 16 fällt das Auftreten von gut ausgeprägten Banden sofort ins Auge. Aber auch hier herrscht wieder schlechte Übereinstimmung mit den Absorptionsbanden. Insbesondere zeigt die Figur klar, dass die Bande bei 2400 Å zusammengesetzt ist. Beim Betrachten des Intensitätsmaßstabes fällt auf, dass die Bande bei 2400 Å in der Intensität beinahe erhalten geblieben ist, dagegen die mittlere und speziell die obere stark an Intensität eingebüsst haben.

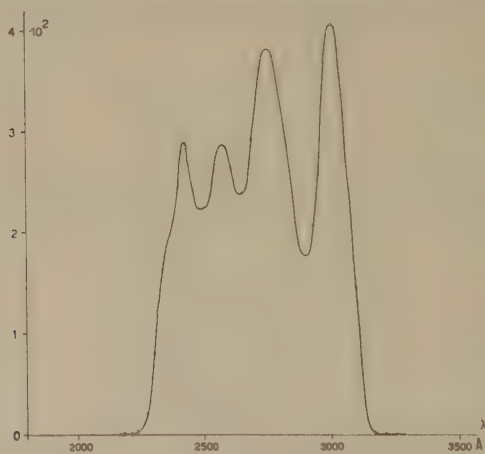


Fig. 17.

Anregungsspektrum von nachgereinigtem Material, in abgeschmolzenem Supremaxrohr einige Minuten auf 800–900° C erhitzt.

Fig. 17 zeigt die Anregungsverteilung eines Präparates, das folgendermassen erhalten wurde: Als Ausgang diente nachgereinigtes Material von Merck, das unter Vakuum in ein Supremaxröhrchen eingeschmolzen wurde. Das ganze Röhrchen wurde daraufhin einige Minuten auf 800–900° C erhitzt. Beim Abkühlen konnte am oberen Ende des Glasröhrchens ein deutlicher Jod-Niederschlag festgestellt werden. Bei dieser Probe ist die Auflösung in einzelne Banden noch besser ausgeprägt, insbesondere hat sich die bei 2400 Å liegende deutlich in zwei aufgespalten, und an der kurzwelligen Flanke sind Andeutungen einer dritten vorhanden. Die in der vorhergehenden

Figur noch anwesende kleine Bande bei 2100 Å ist ganz verschwunden. Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum (Fig. 15) zeigt, dass die 2410er-Linie der Absorption nunmehr nach erfolgter Aufspaltung gut mit einer Linie der Anregungsverteilung korrespondiert. Die Tatsache jedoch, dass bei 2350 Å wahrscheinlich noch eine weitere liegt, dass in der Mitte zwei sind an Stelle der 2690er, und dass drittens die oberste nicht bei 2990, sondern bei 3010 Å liegt, kann als weitere Evidenz dafür betrachtet werden, dass kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Tl-Absorption und der Lumineszenz besteht. Das wesentlichste Ergebnis ist jedoch dieses, dass gemäss den Fig. 16 und 17 ein Kristall, der Tl enthält, und ein reiner Kristall bei der angegebenen Präparationsweise in erstaunlicher Übereinstimmung dieselben Anregungsverteilungen

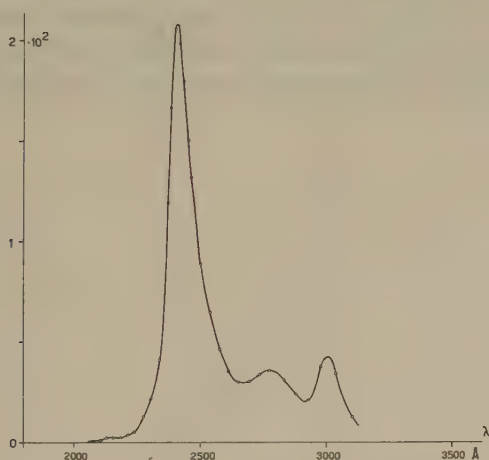


Fig. 18.

Anregungsspektrum von CsJ Harshaw, an der Luft 2 Minuten auf 800—900° C erhitzt.

zeigen. Es liegen nunmehr zwei Möglichkeiten nahe, diese Übereinstimmung zu interpretieren: Einmal wäre es denkbar, dass im sogenannten reinen Kristall trotz der Nachreinigung Spuren von Tl vorhanden wären. Dieses in der Lumineszenzliteratur zur Genüge bekannte Argument der unkontrollierbaren Spurelementverunreinigung hat aber hier, wie im Abschnitt C diskuriert wird, wenig Gewicht. Die zweite Interpretation wäre die, dass das vom Tl unabhängige Grundspektrum vom Typus der Fig. 17 durch das Tl gestört wird und in das sehr stark verwischte Spektrum der Fig. 14 übergeht. Im Präparat der Fig. 16 wäre demzufolge noch ein Rest Tl vorhanden, der nicht in Form von Thalliumjodid abgedampft ist.

Für die Messung gemäss Fig. 18 wurde Material von einem reinen Einkristall der Harshaw während zwei Minuten an der Luft in einem Supremaxrohr auf ca. 800°C erhitzt. Bei diesem Präparat ist die 2410er-Bande noch mehr hervorgehoben gegenüber den anderen. Es kann hier speziell gezeigt werden, dass noch ein Rest der Bande bei 2100 \AA vorhanden ist, die von Tl-Verunreinigungen herrührt (dieser Befund wurde durch Ausmessung des UV-Absorptionsspektrums am ursprünglichen Kristall gut bestätigt). Die 2410er-Bande wurde hier nicht aufgelöst, dagegen stimmen die Lagen der Maxima sehr gut mit den anderen Messungen überein. Interessant ist der Vergleich der 2100er- und der 2410er-Banden: Wenn wirklich beide vom Tl herrühren würden, wäre nicht einzusehen, weshalb sich das Verhältnis derart stark gegenüber dem der Tl-aktivierten Kristalle der Fig. 14 geändert hat.

Die stärkste Evidenz für die Unwahrscheinlichkeit der ersten Interpretation gibt aber nachfolgende Fig. 19. Hier wurde nachgereinigtes Material im Vakuum auf $8-900^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Es wurde vor

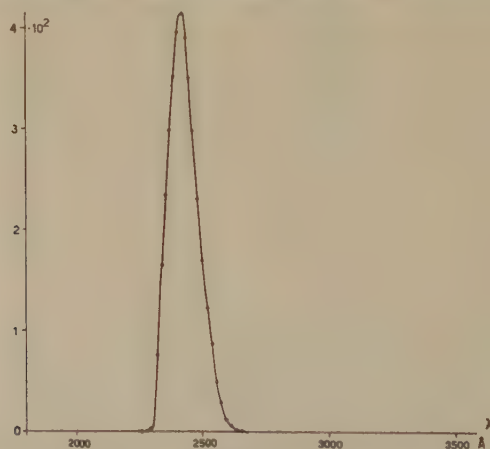


Fig. 19.

Anregungsspektrum von nachgereinigtem CsJ; Vakuumschmelze.

dem Erreichen des Schmelzpunktes starke Sublimation und nach dem Schmelzen deutliche Joddampf-Entwicklung beobachtet. Bei dieser Messung sind keinerlei Spuren von einer Bande bei 2100 \AA vorhanden; ebenfalls sind sämtliche oberen Banden verschwunden, und die 2410er wurde sehr schön allein erhalten.

Zusammenfassend kann aus den Anregungsspektren folgender Schluss gezogen werden: Eine thermische Behandlung des reinen CsJ liefert je nach der Art des Verfahrens einen Zustand des Kristalles mit einem Anregungsspektrum vom Typus der in Fig. 17 bzw.

19 zeigten. Durch die Einlagerung von Tl wird dieser Zustand derart gestört, dass die Bandenstruktur verwischt wird und je nach der Tl-Konzentration ein Anregungsspektrum gemäss den Figuren 14 und 16, bzw. 18 auftritt. Über die erwähnten Zustände des Kristalles wird in Abschnitt C Näheres ausgesagt; hier sei nur vorweggenommen, dass sie beliebig ineinander übergeführt werden können, und dass auch Zwischenstadien der beiden Extrema zu erhalten sind.

5. Spektrale Emissionsverteilung bei UV-Anregung.

Zur Ausmessung der Emissionsspektren wurde wiederum die Wasserstofflampe als UV-Quelle und der Fues-Prismenspektrograph als Monochromator benutzt. Durch Verschieben des Präparates im Austrittsspalt wurde die Wellenlänge der erregenden Strahlung variiert. Zur spektralen Zerlegung des emittierten Lichtes diente ein Schmidt & Haensch-Prismenspektrograph, der mit einem 1P21-Multiplier versehen war. Der Eintrittsspalt des Spektrographen

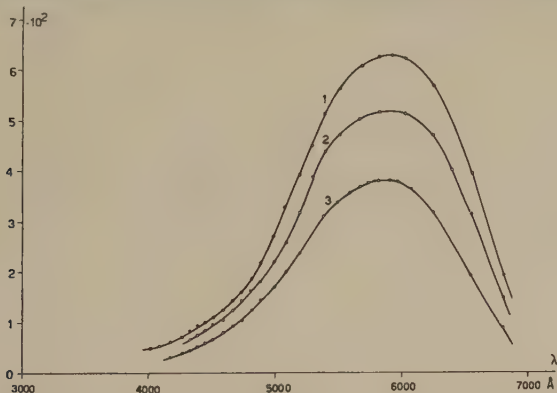


Fig. 20.

Emissionsspektrum von CsJ(Tl) (Harshaw) bei UV-Anregung mit den Wellenlängen 3000, 2750 und 2400 Å (bzw. Kurven 1, 2, 3).

wurde direkt mit dem lumineszierenden Präparat in Berührung gebracht. Die Ausmessung der vom Multiplier verstärkten Photoströme erfolgte mit einem Cambridge-Spotgalvanometer. Als Intensitätsmaßstab diente eine Wo-Bandlampe von 2572° K Brenntemperatur; die Eichung nach Wellenlängen endlich geschah vermittels der Hg-Linien. Auch hier sind die relativen Intensitäten untereinander vergleichbar, indem alle Messungen auf gleiche Einstrahlungsenergie korrigiert wurden.

Fig. 20 zeigt die mit einem Tl-aktivierten Einkristall der Harshaw bei 3000, 2750 und 2400 Å Anregungswellenlänge ausge-

messenen Emissionsspektren. Sie zeigen, dass die Emissionsverteilung nicht von der Anregungswellenlänge abhängt. Diese Tatsache stimmt mit früheren photographischen Messungen von KNOEPFEL⁹⁾ überein. Das emittierte Licht ist weiss bis gelblich. Die relativen

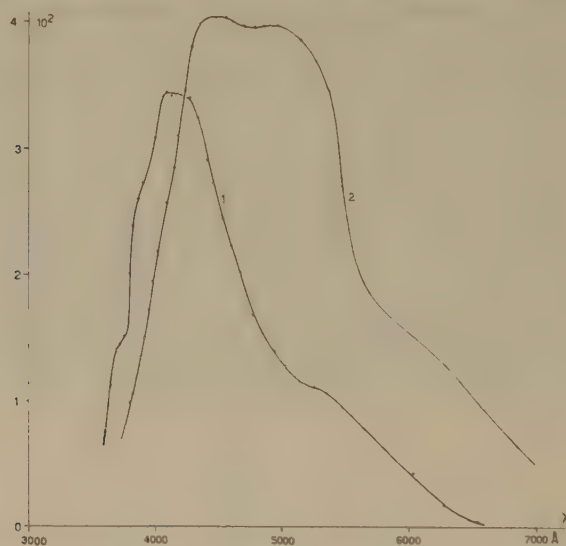


Fig. 21.

Emissionsspektren des Präparates von Fig. 17 (Druckschmelze);
1: 2410 Å; 2: 3000 Å UV.

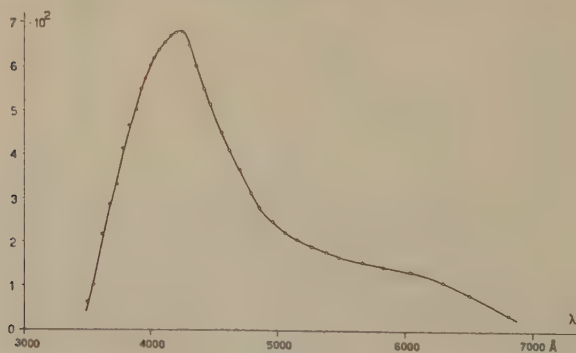


Fig. 22.

Emissionsspektrum der Vakuumschmelze bei 2410 Å UV.

Intensitäten entsprechen denen der Fig. 13 bei den zugehörigen UV-Wellenlängen.

In Fig. 21 ist das Emissionsspektrum des Präparates von Fig. 17 bei der Anregung 3000 und 2410 Å dargestellt. Die Messung gibt gut den auch visuell feststellbaren Unterschied in den beiden emit-

tierten Spektren wieder: Während bei langwelliger Anregung das emittierte Licht den Eindruck von gelb macht, ist die Emission bei Anregung mit 2410 Å schön blau.

Fig. 22 endlich zeigt das Spektrum des unter Vakuum geschmolzenen Präparates von Fig. 19, und zwar bei 2410-Å-Anregung. Es erscheint wieder die blaue Bande. Im Gegensatz zum vorangehenden Präparat kann hier bei langwelligerer Anregung überhaupt keine Lumineszenz mehr beobachtet werden.

Zusammenfassend gibt sich folgendes Bild: Bei Tl-aktivierten Präparaten ist die Lumineszenz unabhängig von der Anregung, und zwar wird eine breite Bande mit einem Maximum bei 5900 Å emittiert. Bei in abgeschlossenem Gefäß (d. h. unter dem eigenen Dampfdruck) überhitzten Schmelzen des reinen Materials ist die Emission stark von der Wellenlänge des eingestrahlteten UV abhängig: Bei Einstrahlung auf der langwelligen Seite der Anregungsbande ist die Emission weiss bis gelb, bei Anregung auf der kurzwelligen Seite blau. Bei der im Vakuum überhitzten Schmelze dagegen kann überhaupt nur noch die blaue Bande mit 2400 Å angeregt werden.

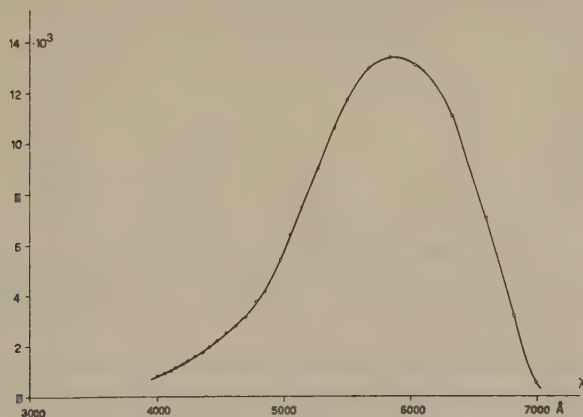


Fig. 23.

Emissionsspektrum von CsJ(Tl) (Einkristall von Harshaw) bei Anregung mit 45 keV Elektronen.

6. Spektrale Emissionsverteilung bei korpuskularer Anregung (Elektronen von 45 keV).

Zur Anregung wurde der Strahl eines Trüb-Teuber-Elektronenmikroskopes bei 45 keV benutzt. Anstelle der Präparate-Schleuse konnte eine Kühlvorrichtung für flüssige Luft oder Stickstoff eingesetzt werden, so dass auch Messungen bei tiefen Temperaturen (Fig. 25 und 26) durchgeführt werden konnten. Das Emissionslicht

trat durch ein Beobachtungsfenster in den auch für die UV-Messungen verwendeten Multiplierspektrographen ein; es wurde vermittle zwei Linen auf den Eintrittspalt geworfen. Bei den Messungen musste darauf geachtet werden, dass der Elektronenstrahl auf einen Durchmesser von 1–2 mm defokussiert wurde. Diese Massnahme verhinderte eine zu hohe Einstrahlungsdichte, die während der Dauer der Messungen eine Veränderung in den Präparaten hätte verursachen können. Die Stromstärke betrug 350 μA .

Aus der Fig. 23, die das Emissionsspektrum eines Tl-aktivierten Einkristalles wiedergibt, geht hervor, dass die Emission nicht wesentlich von derjenigen bei UV-Anregung (Fig. 14) abweicht; auch

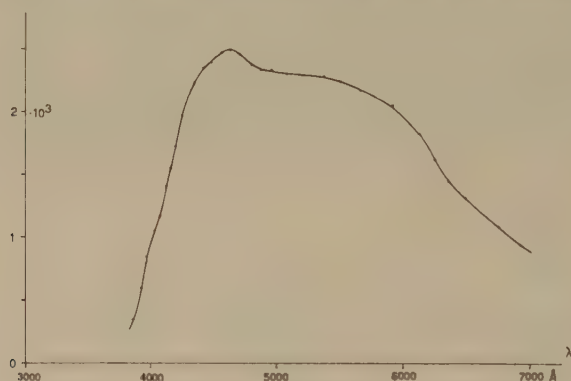


Fig. 24.

Emissionsspektrum der Druckschmelze bei e^- -Anregung.

dieses Resultat stimmt gut mit den früheren photographischen Messungen von KNOEPFEL⁹⁾ überein.

Fig. 24 zeigt das Spektrum der Druckschmelze. Es ist eine sehr breite Emissionsbande zu beobachten, die als eine Überlagerung von zwei Banden vom Typus der in Abb. 21 bei UV-Anregung gezeigten gedeutet werden kann. Dieses Resultat ist auch zu erwarten, indem bei Elektroneinstrahlung nicht selektiv angeregt wird.

Bei der Vakuumschmelze (Fig. 25) geht aus Kurve 1, die die Emission bei Zimmertemperatur zeigt, durch einen Vergleich mit der Fig. 22 hervor, dass die Emission bei korpuskularer Anregung mit derjenigen bei UV-Anregung von 2410 Å übereinstimmt. Bei der Temperatur der flüssigen Luft (Kurve 2) kann deutlich eine Aufspaltung in drei Banden beobachtet werden.

Interessant ist noch die Messung, die Fig. 26 wiedergibt (dieselbe Messung wurde schon in einer früheren Arbeit¹⁰⁾ mit photogra-

phischer Methode durchgeführt und wurde hier mit besseren Mitteln wiederholt): Sie zeigt die Emission eines aus wässriger Lösung erhaltenen, reinen Einkristalles bei der Temperatur der flüssigen Luft

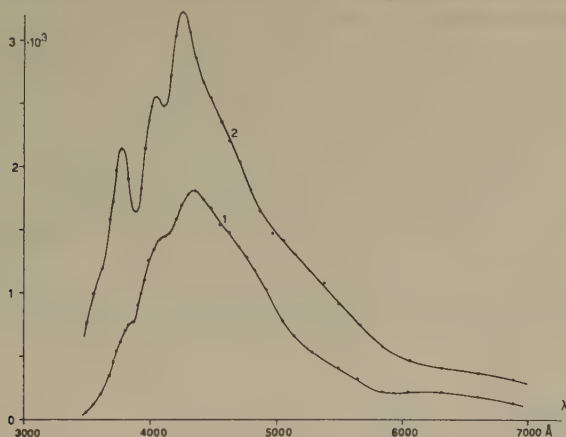


Fig. 25.

Emissionsspektrum der Vakuumschmelze für e^- -Anregung;

Kurve 1: bei Zimmertemperatur.

Kurve 2: bei Kühlung mit flüssiger Luft.

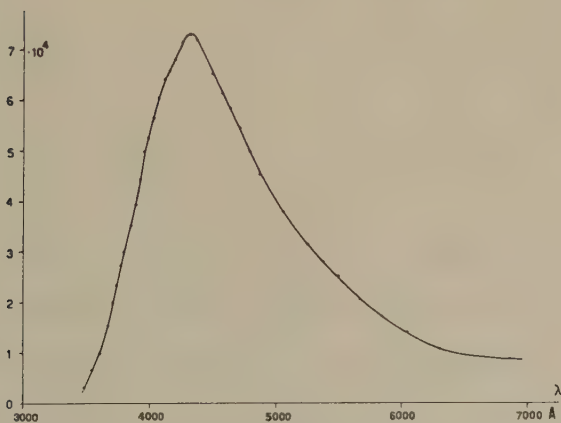


Fig. 26.

Nachgereinigtes Material, aus wässriger Lösung kristallisiert;

Emissionsspektrum bei e^- -Anregung; -180°C .

und gibt damit die in Abschnitt B3 mit „kalter“ Komponente bezeichnete Lumineszenzstrahlung wieder. Die Emission besteht aus einer breiten Bande mit dem Maximum im blauen Spektralbereich, deren Lage und Form mit der bei Zimmertemperatur erscheinenden Bande der Vakuumschmelzen (Figg. 22 und 25) übernimmt.

Die Ergebnisse bei Elektronenanregung sind im wesentlichen dieselben wie bei UV-Anregung, mit den Zusätzen, dass erstens bei den Präparaten, von denen die Schmelze unter dem eigenen Dampfdruck überhitzt wurde, im Gegensatz zum UV keine selektive Anregung erfolgte, und dass zweitens im Bereich tiefer Temperaturen die blaue Bande intensiver wird. Die Intensitätszunahme mit sinkender Temperatur ist besonders ausgeprägt bei aus der Lösung gewonnenen Präparaten, ist aber auch vorhanden in Schmelzpräparaten. Werden die Ergebnisse der Messungen mit α -Strahlen mit den optischen Messungen verglichen, so ergibt sich folgendes Bild. Die kalte Komponente besteht aus einer im Blauen mit dem Maximum bei 4300 Å gelegenen, breiten Bande. Die Emissionsverteilung der warmen Komponente dagegen variiert je nach Präparationsbedingungen, und zwar liegt das Maximum im Bereich von 4100 bis 5900 Å.

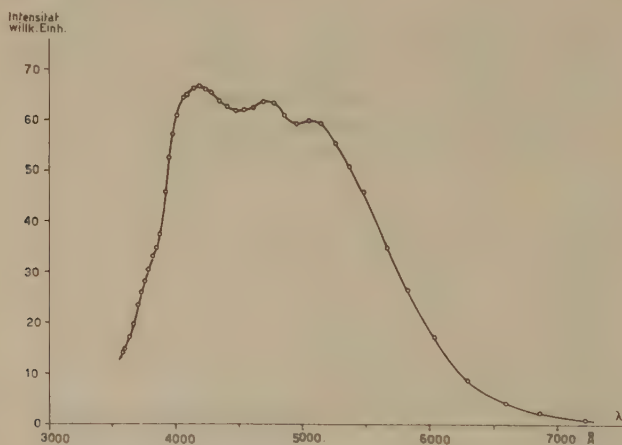


Fig. 27.

Spektrale Empfindlichkeitsverteilung des verwendeten Multipliers RCA 6655.

7. Bestimmung der Absolutausbeute bei α -Anregung.

In der nachstehenden Tabelle 4 wurden für einige Präparate die absoluten Lichtausbeuten berechnet. Zugrundegelegt wurde dabei der Wert von 8,4% von MILTON und HOFSTÄDTER¹¹⁾ für NaJ(Tl). Experimentell wurde das Impulshöhenverhältnis bei α -Anregung für die verschiedenen Proben unter identischen Bedingungen bestimmt und auf NaJ(Tl) normiert (Zeile 4). Dann wurde auf graphischem Wege vermittlels der für die verwendete 6655 ausgemessenen spektralen Empfindlichkeitsverteilung (Fig. 27) und der ebenfalls gemessenen Emissionsspektren der fraglichen Präparate (Fig. 23,

25 und 26) die absolute Lichtausbeute ermittelt. Das Emissionsspektrum für NaJ(Tl) wurde aus ¹²⁾ übernommen.

Die Absolutausbeute von CsJ(Tl) ist gemäss der Tabelle 4 etwas kleiner als diejenige von NaJ(Tl), und dies vor allem wegen der spektralen Lage des emittierten Lichtes, das bei CsJ(Tl) mehr gegen rot verschoben ist als bei NaJ(Tl). Bei aus der Vakuumschmelze kristallisiertem Material liegt der Wert der Absolutausbeute sehr günstig; da ausserdem die Emissionsverteilung in bezug auf die gebräuchlichen Multiplier ideal ist, ist dieses Material überall dort von grossem Interesse, wo seine relativ kurze Haltbarkeit von einigen Wochen (Hinausdiffundieren der Zentren¹⁰⁾) nicht von Belang ist.

Tabelle 4.

Relative Impulshöhen und absolute Lichtausbeuten für einige Präparate.

	NaJ (Tl)	CsJ (Tl)	CsJ, rein	CsJ, rein
Herkunft, Präparation	Dr. K. KORTH	Harshaw	MERCK; aus überhitzter Schmelze im Vakuum krist.	MERCK; aus Lösung krist.
Temperatur	18° C	18° C	18° C	- 180° C
Mit 6655 gemessene Impulshöhe, bezogen auf NaJ(Tl)	1	0,84	1,6	10,6
Absolute Lichtausbeute für α -Teilchen	8,4%	6,5%	9,3%	59%

Die ausserordentlich hohe Lichtausbeute der reinen, aus wässriger oder alkoholischer Lösung erhaltenen Kristalle (Kolonne 5) von 59% wäre für Messzwecke an und für sich ideal. Die Notwendigkeit einer Kühlung hat sich jedoch in der Praxis als grosser Nachteil erwiesen; insbesondere bereitet das Immersionsmedium bei tiefen Temperaturen Schwierigkeiten. Die Kühlung macht den Einschluss ins Vakuum oder in ein Trockengefäss notwendig. All diese Umstände bringen es mit sich, dass die Handhabung des Materials für α -Spektroskopie eher noch schwieriger als diejenige von NaJ(Tl) ist.

C. Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen über die Struktur der Emissionszentren.

Die für diese Schlussfolgerungen wichtigen experimentellen Tatsachen sollen vorerst nochmals zusammengefasst werden:

1. Bei der warmen Komponente kann chemisch festgestellt werden, dass beim Überhitzen der Schmelze Jod frei wird.

2. Das Erhitzen eines Kristalles im Na-Dampf erzeugt im Kristall denselben Zustand wie die Einlagerung von Tl.

3. Durch eine rein thermische Behandlung lässt sich dieser Zustand ebenfalls erreichen.

Diese Tatsachen führen zum Schluss, dass bei den Zentren Halogenlücken oder überschüssiges Alkalimetall eine entscheidende Rolle spielen. Die Möglichkeit des überschüssigen Alkalis kann jedoch aus verschiedenen Gründen ausgeschlossen werden. Einerseits kann man zeigen¹³⁾, dass die Jodlücke die energetisch günstigere Fehlstelle ist; anderseits müssten, falls der Alkaliüberschuss atomar vorhanden wäre, Elektronenaustauschbanden auftreten, die eine Verfärbung des Kristalles zur Folge hätten⁶⁾. Eine wesentliche Verfärbung konnte jedoch in Übereinstimmung mit anderen Autoren¹⁴⁾¹⁵⁾ am reinen CsJ auch bei intensiver Gammaeinstrahlung ($2 \cdot 10^7 r$) nicht beobachtet werden. Im weiteren ist es höchst unwahrscheinlich, dass ein Na- und ein Cs-Überschuss genau dieselbe Wirkung auf das Kristallgitter hätten. Dass bei der Absorption das Metallion in Alkalihalogeniden eine untergeordnete Rolle spielt, ist bekannt¹⁶⁾; die Emission dagegen ist sehr empfindlich auf das Alkaliion.

Die Jodlücken in den verschiedenen Präparaten können auf folgende Weise entstehen: In der Vakuumschmelze dampft Jod ab und hinterlässt eine Störung des stöchiometrischen Verhältnisses. Beim Erhitzen unter dem Einfluss des eigenen Joddruckes wird ein Teil des verdampften Jodes molekular¹⁷⁾ in das Gitter eingebaut. Dieses molekular eingebaute Jod stört das Kristallgitter und die Emissionszentren in der Weise, dass ausser der Erregungsbande von 2410 Å (Fig. 19) weitere auftreten (Fig. 17), und dass das Emissionsspektrum gemäss den Figg. 21 und 24 modifiziert wird. Bei der Einlagerung von Tl gruppiert dessen stark polarisierende Wirkung¹⁶⁾ mehrere J-Ionen zu einem Fromherz'schen Komplex um sich und schafft auf diese Weise J-Lücken im Gitter. Wie aus den vorliegenden optischen Messungen hervorgeht, ist die Störwirkung des Tl-J-Komplexes dieselbe wie der des molekular eingelagerten Jodes bei der Druckschmelze. Diese Tatsache legt einerseits den Schluss nahe, dass im Falle der Druckschmelze die Jodmoleküle nicht einzeln, sondern in Form von Clusters vorliegen, und dass andererseits das Tl im Tl-J-Komplex so vollständig abgeschirmt ist, dass es ohne wesentlichen Einfluss auf die Emissionszentren bleibt. Für die angegebene Vorstellung sprechen auch die Aktivierungsversuche mit anderen Metallen, speziell der divalenten: Der „Aktivator“ bindet vermöge seiner Wertigkeit mehr als ein J-Ion an sich und erzeugt dadurch Halogenlücken.

Bis vor kurzem galt die Theorie von WILLIAMS¹⁸⁾¹⁹⁾ als gesichert; sie konnte das Verhalten von KCl(Tl) gut durch die Annahmen beschreiben, dass das Tl-Ion an Stelle eines K-Ions ins Gitter einge-

lagert werde, und dass das ganze Gitter unverändert bleibe, ausser der Lage der 6 benachbarten Cl-Ionen und den diesen am nächsten liegenden K-Ionen. Alle eingeführten Grössen wurden aus empirischen Daten übernommen. KNOX und DEXTER²⁰⁾ zeigten jedoch, dass die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment zufälliger Natur ist, indem so viele freie Parameter in der Theorie stecken, dass diese immer mit dem Experiment in Einklang gebracht werden kann. Die einzige Grösse, die absolut (d. h. ohne Übernahme empirischer Daten) erhalten wurde, die Oszillatorstärke, stimmt nicht mit dem Experiment überein.

Mit den Halogenlücken kann auch gut die Tatsache erklärt werden, dass an Tl-aktivierten Kristallen nie ein durch Diffusion bewirktes Nachlassen der Lumineszenzintensität beobachtet werden konnte, wie das bei thermischer „Aktivierung“ der Fall war: Bei der Einlagerung von Tl sind die Halogenlücken chemisch stabilisiert, während bei thermischer Behandlung nur durch Abschrecken ein bei höheren Temperaturen vorhandenes thermodynamisch bedingtes Gleichgewicht auf Zimmertemperatur heruntergerettet werden kann (vgl. dazu die Arbeiten über *F*-Zentren, z. B. ²¹⁾).

Gegen die Möglichkeit, die beobachteten Erscheinungen einer unkontrollierbaren Tl-Verunreinigung zuzuschreiben, sprechen folgende Tatsachen: Material von reinen Einkristallen, das, obwohl es nachweislich Spuren von Tl enthält (Fig. 18), fluoresziert praktisch bei Zimmertemperatur nicht. Nachdem es jedoch einige Minuten stark über den Schmelzpunkt erhitzt wird, kann eine sehr intensive Lumineszenz beobachtet werden. Diese Erscheinung wäre nicht erklärbar mit einer Spurverunreinigung, denn sie müsste sich bereits im ursprünglichen aus der (nicht überhitzten) Schmelze gezogenen Kristall auswirken. Das nunmehr stark lumineszierende Material kann durch Lösen in Alkohol oder Wasser wieder in einen bei normaler Temperatur nicht lumineszierenden Zustand gebracht werden. Auch diese Beobachtung wäre nicht zu erklären mit der Verunreinigungshypothese, denn Tl lässt sich auch in Form von Lösungen lumineszenzfähig in CsJ einbauen.

Im weiteren diffundieren Schwermetallionen in Alkalihalogeniden sehr schwer⁶⁾, und man könnte nicht verstehen, weshalb im Verlauf von wenigen Stunden in einem thermisch aktivierten Präparat, das nicht abgeschreckt wurde, praktisch alle Emissionszentren verschwunden sind.

Es ist wohl denkbar, dass in reinen Kristallexemplaren, die aus einem Laboratorium stammen, in dem auch Tl-aktivierte Kristalle gezüchtet werden, Tl-Spuren zu finden sind; es ist aber nicht ein-

zusehen, dass in allen anderen Ausgangssubstanzen verschiedenster Herkunft immer ausgerechnet Tl vorhanden sein soll.

Bei der kalten Komponente lässt sich kein direkter chemischer Anhaltspunkt für die Zentrenstruktur angeben. An experimentellen Tatsachen sind hier folgende zu nennen: Die kalte Komponente ist in jedem durchgemessenen Präparat vorhanden, mit Ausnahme der Tl-aktivierten hoher Konzentration. Die Lumineszenzintensität ist bei Lösungspräparaten viel grösser als bei Schmelzen; demzufolge hängt die Zahl der strahlungslosen Übergänge stark vom Unordnungsgrad der Kristalle oder Kristallite ab. Eine thermische Behandlung unterhalb des Schmelzpunktes, also ein eigentliches Tempern, verringert wohl die Ausbeute der kalten Komponente, erzeugt aber nicht zugleich die warme; sie schafft einen höheren Unordnungsgrad, ohne das stöchiometrische Verhältnis zu stören. Es muss sich offenbar bei der kalten Komponente um eine Lumineszenz des ungestörten Gitters handeln. Zu diesem Schluss führt auch die qualitative Feststellung, dass sich die kalte Komponente durch UV nur anregen lässt im Gebiet der Grundgitterabsorption (siehe darüber auch TEERGARDEN²²⁾, der am KJ bei tiefen Temperaturen ebenfalls Lumineszenz bei Grundgitterabsorption beobachtete).

Abschliessend möchten wir Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER für seine tatkräftige Unterstützung bei diesen Untersuchungen danken.

Literaturverzeichnis.

- ¹⁾ GMEHLIN, Handbuch der anorganischen Chemie.
- ²⁾ M. HOFFER, Sitzungsbericht Akad. Wiss. Wien **144**, 395 (1935).
- ³⁾ D. MAEDER, R. MÜLLER, V. WINTERSTEIGER, Helv. Phys. Acta **27**, 3 (1953).
- ⁴⁾ E. I. ADIROWITSCH, Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle Akademie-Verlag, Berlin 1953.
- ⁵⁾ P. PRINGSHEIM, Fluorescence and Phosphorescence, Interscience Publishers 1949.
- ⁶⁾ A. VON HIPPEL, Z. Physik **101**, 680 (1936).
- ⁷⁾ R. HILSCH, Z. Physik **44**, 421, **860** (1927).
- ⁸⁾ M. FORRÒ, Z. Physik **58**, 613 (1929).
- ⁹⁾ H. KNOEFFEL, Dipl. Arbeit 1956 (unveröffentlicht).
- ¹⁰⁾ H. KNOEFFEL, E. LOEPFE und P. STOLL, Helv. Phys. Acta **29**, 241 (1956).
- ¹¹⁾ H. MILTON und R. HOFSTÄDTER, Phys. Rev. **75**, 1289 (1949).
- ¹²⁾ W. VAN SCIVER, Nucleonics, April 1956.
- ¹³⁾ N. F. MOTT, R. W. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, Clarendon Press 1950.
- ¹⁴⁾ H. HERSH, Phys. Rev. **105**, 1158 (1957).
- ¹⁵⁾ K. PRZIBRAM, Verfärbung und Lumineszenz. Springer 1953.
- ¹⁶⁾ R. HILSCH, Phys. Z. **38**, 1032 (1937).
- ¹⁷⁾ E. MOLLWO, Ann. Physik. **29**, 394 (1937).
- ¹⁸⁾ F. E. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **19**, 457 (1951).
- ¹⁹⁾ F. E. WILLIAMS, J. Phys. Chem. **57**, 780 (1953).
- ²⁰⁾ R. S. KNOX, D. L. DEXTER, Phys. Rev. **104**, 1245 (1956).
- ²¹⁾ F. SEITZ, Rev. Mod. Phys. **26**, 7 (1954).
- ²²⁾ N. TEERGARDEN, Phys. Rev., **105**, 1222 (1957).

Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen.

I. Teil.

Dynamische Theorie der Dielektrizitätskonstante

von Ad. Steinemann*) und H. Gränicher

Physikalisches Institut ETH (Zürich)

(30. VII. 1957.)

Summary. The dielectric properties of crystals obeying a DEBYE-dispersion are surveyed. Deviations at very low frequencies are due either to a d.c.-conductivity or to the appearance of a new dispersion region caused by space-charge effects. The criteria permitting an experimental distinction among the two possibilities are pointed out.

An ideal ice crystal having no imperfections in the proton arrangement cannot have a high dielectric constant. As BJERRUM suggested, one has to assume orientational defects generated by rotation of molecules and ionized states formed by a proton transfer along the hydrogen bond. FRÖHLICH's general dynamic theory applied to these imperfections gives the correct dispersion behaviour. Ionized states lead to a static permittivity of about 25, whereas orientational defects give the observed value of ≈ 100 for pure ice and an anisotropy of about 15% due to the hexagonal symmetry. The relaxation time is shown to depend exponentially on the temperature with an activation energy equal to the sum of the energies of formation and diffusion of lattice defects. The theoretical results agree very well with the known dielectric properties of H_2O and D_2O crystals.

The theory is expanded for substitutions of oxygen by impurity atoms in the lattice which influence the polarization mechanism. In the case of mixed crystals of ice with hydrogen fluoride it is found that at sufficiently high HF content the translational mechanism becomes predominant. In addition there is a contribution to the conductivity which varies as the square root of the fluorine concentration. This leads to a pronounced space-charge dispersion for low frequency measurements.

A. Einleitung und Problemstellung.

Wasser und Eis zeigen eine grosse Zahl interessanter physikalischer Eigenschaften, die immer wieder Anreiz geben für neue theoretische und experimentelle Arbeiten. Weil im Wassermolekül H_2O der Sauerstoff und die beiden Wasserstoffatome ein stumpfwinkliges Dreieck mit einem Winkel von 109° zwischen den beiden O—H-Bindungen bilden, weist das Molekül ein permanentes elektrisches Dipolmoment auf, dessen Vektor längs der Winkelhalbierenden gerichtet ist. Im elektrischen Feld richten sich die Dipole möglichst parallel. Im Wasser wirkt dieser Einstellung nur die Temperatur-

*) Jetzt: Battelle Memorial Institute, Genève.

bewegung der Moleküle wesentlich entgegen, so dass die Dipole bis zu sehr hohen Frequenzen dem Feld zu folgen vermögen. Dies äussert sich in der hohen Dielektrizitätskonstanten (DK) ≈ 80 , die erst für Frequenzen oberhalb 10^{10} Hertz (cm-Wellen) abfällt. Im Eis hingegen bestehen nur 6 Einstellmöglichkeiten pro Molekül, deren Lage durch die Symmetrie des Kristallgitters festgelegt ist. Dies bringt es mit sich, dass die DK schon im Gebiet der Radiofrequenzen von ihrem statischen Wert $\epsilon'_s \approx 100$ auf $\epsilon'_\infty = 3,18$ abfällt. Hierin ist dann nur noch der Anteil der Elektronen- und Atompolarisation enthalten. Im Wechselfeld wird die DK durch die Änderung der Polarisation bedingt. Anstelle von Änderungen der Orientierung der Dipole werden im folgenden stets die Bewegungen der Wasserstoffkerne unter der Wirkung des elektrischen Feldes und die damit verbundenen Polarisationsänderungen als Ursache der DK betrachtet. Das heisst, die Sauerstoffatome gelten als unbeweglich und nehmen am Polarisationsprozess nicht teil.

Das eigenartige dielektrische Verhalten von Eiskristallen ist schon häufig untersucht worden. Seit 1924 wurden Arbeiten von ERRERA¹⁾, GRANIER²⁾, WINTSCH³⁾, SMYTH und HITCHCOCK⁴⁾ veröffentlicht. 1952 folgten Messungen der DK mit ihren so erstaunlich tiefen Dispersionsfrequenzen von wenigen kHz. R. P. AUTY und R. H. COLE⁵⁾ verwendeten polykristallines Eis, während F. JONA⁶⁾ an Einkristallen zusätzlich eine Anisotropie der DK parallel und senkrecht zur optischen Achse feststellte.

Unter normalen Bedingungen kristallisiert Eis hexagonal in der Raumgruppe D_{6h}^4 mit den Gitterkonstanten $c = 7.3521 \pm 0.0012$ kX, $a = 4.5135 \pm 0.0014$ kX bei 0° C. Die röntgenographische Untersuchung von W. H. BARNES⁷⁾ zeigte eine tetraedrische Anordnung der Sauerstoffatome mit vier Bindungen zu nächsten Nachbarn. Die Wasserstoffatome sind nach BERNAL und FOWLER⁸⁾ so verteilt, dass auf jeder Sauerstoff-Sauerstoffbindung ein Proton sitzt. Es stehen ihm zwei Plätze (O—H...O) und (O...H—O) zur Verfügung. Diese besondere Art von Bindung wird Hydrogenbindung genannt. Die Plätze werden so besetzt, dass sich in der Nähe jedes Sauerstoffatoms zwei Protonen befinden und damit auch im Kristall H_2O -Moleküle mit einem elektrischen Dipolmoment bilden. Diese Protonenanordnung wurde durch die Resultate mit Neutronenbeugung von WOLLAN und DAVIDSON⁹⁾ und von PETERSON und LEVY¹⁰⁾ bestätigt.

Im Kristall gibt es pro Elementarzelle 24 mögliche Anordnungen für ein einzelnes H_2O -Molekül und eine entsprechend grössere Zahl von Anordnungen für nächste und übernächste Nachbarn usw.

J. G. POWLES¹¹⁾ berechnete auf Grund der Annahme, dass alle möglichen Konfigurationen nächster Nachbarn gleich wahrscheinlich seien (PAULING-Hypothese¹²⁾), mit Hilfe der elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung die statische Dielektrizitätskonstante. Die Frage, wie diese Konfigurationen ineinander übergehen, geht in seine Theorie nicht ein.

N. BJERRUM¹³⁾ veröffentlichte 1951 eine theoretische Arbeit, die eine Diskussion eines molekularen Mechanismus der DK enthält. Gelten die Regeln für die Protonenlage von BERNAL und FOWLER⁸⁾, so kann ein Proton seinen Platz nur verlassen und sich längs einer Hydrogenbindung zum nächsten Nachbarsauerstoff verschieben, oder infolge einer Molekülrotation auf eine benachbarte Bindung springen, wenn sich gleichzeitig eine ganze Reihe weiterer Protonen bewegt. Eine solche Kettenbewegung kann von einer Kristalloberfläche zur andern verlaufen. Wegen der grossen Zahl beteiligter Protonen führt dieser Vorgang zu einer so hohen Aktivierungsenergie, dass er höchst unwahrscheinlich wird. Verläuft die Bewegung anderseits in einem geschlossenen Polygonzug (mindestens auf einem Sechsering), so ist die Polarisationsänderung immer Null. Damit ist ohne Verletzung der Regeln für die Protonenverteilung ein solcher DK-Mechanismus ausgeschlossen.

BJERRUM postuliert daher die Existenz von zwei Fehlordnungsmöglichkeiten der Protonenanordnung: Orientierungsfehler und Ionenbildungsfehler (siehe Fig. 2, Abschnitt 5). Wie bei GRÄNICH³²⁾ gezeigt wird, sind dies die einzigen Fehlertypen im Eiskristall, die die Deutung der elektrischen Eigenschaften ermöglichen.

Orientierungsfehler kommen zustande durch Rotation eines Moleküls, indem ein Proton auf eine Nachbarbindung springt und dort eine Doppelbesetzung ($\text{O}-\text{H} \dots \text{H}-\text{O}$) bildet. Dabei entsteht am Abgangsort des Protons eine Leerstelle ($\text{O}-\dots-\text{O}$). Weitere Protonen können in die Leerstelle springen. Bei jedem Sprung verlagert sich die Leerstelle an den Abgangsort des Protons und diffundiert so im Kristall. Analog können die Doppelbesetzungen diffundieren, indem durch Molekülrotation ein Proton der Doppelbesetzung auf eine ursprünglich normale, einfach besetzte Bindung springt.

Ionenbildung kommt durch Verschiebung eines Protons längs einer Hydrogenbindung zum benachbarten Molekül zustande, wobei aus zwei H_2O in $(\text{HO}-\text{H} \dots \text{OH}_2)$ ein OH^- und ein H_3O^+ -Ion in $(\text{HO}-\dots\text{H}-\text{OH}_2)$ entstehen. Die Existenz von H_3O^+ und OH^- -Ionen wird ja auch im flüssigen Wasser als gesicherte Tatsache betrachtet. Die ausserordentlich hohe Beweglichkeit dieser

Ionen wurde theoretisch durch Protonenübergänge längs der Hydrogenbindung infolge Tunneleffekt erklärt¹⁴⁾¹⁵⁾. Die Verschiebung durch Tunneleffekt erfolgt sehr rasch, sobald die Voraussetzungen dafür vorhanden sind. Der geschwindigkeitsbestimmende Prozess im Wasser ist daher das Aufbrechen und Wiederbilden der Hydrogenbindungen. Im Eis dagegen sind die Bindungen dauernd geknüpft. Dies gestattet die Verschiebung von Protonen auf den Bindungen zwischen nächsten Nachbarn. Dabei diffundieren OH^- - und H_3O^+ -Zustände im Kristall. Bei diesem Mechanismus gehört ein Proton zu zwei Nachbarn, kann aber die $\text{O}-\text{O}$ -Bindung nicht verlassen. Weil andererseits bei Rotationen die zu einem H_2O -Molekül gehörenden Protonen das Molekül nie verlassen, ist keine der beiden Fehlordnungen allein imstande, den Transport von Protonen durch den ganzen Kristall hindurch zu verursachen. Dafür muss notgedrungen an eine Translation eine Rotation anschliessen usw.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden die Annahmen von BJERRUM quantitativ ausgewertet mit Hilfe der bei FRÖHLICH¹⁶⁾ zusammengestellten allgemeinen Grundsätze für eine dynamische Theorie der DK. Man erhält den richtigen Zahlwert für die statische DK inklusive Anisotropie und Temperaturabhängigkeit, wenn man als Mechanismus allein Molekülrotationen, also Protonensprünge von einer Bindung auf eine benachbarte zugrundelegt. Für Protonenverschiebungen auf den Hydrogenbindungen ergibt sich eine viel kleinere DK.

OPLATKA¹⁷⁾ untersuchte 1933 das Auftreten von Raumladungen in nicht vollkommen entgasten Eiskristallen mit Hilfe von Potentialmessungen. Vor allem aber AUTY und COLE⁵⁾ und JONA⁶⁾ stellten fest, dass ihre dielektrischen Messungen durch eine geringfügige Leitfähigkeit der Kristalle sehr stark beeinflusst wurden. Sie vermuteten unbekannte eingelagerte Fremdatome als Ursache. An die Theorie für reine Kristalle schliesst deshalb eine Erweiterung an für Gitterfehler, die durch Einlagerung von Fremdatomen entstehen. Man gewinnt daraus Ansätze für das dielektrische Verhalten und für die Ionenleitfähigkeit und kann zeigen, dass bei sehr tiefen Frequenzen das beobachtete zusätzliche Dispersionsgebiet auftreten muss³⁰⁾.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die dielektrischen Eigenschaften, während das Problem der Ionenleitfähigkeit von C. JACCARD¹⁸⁾ untersucht wird.

In einem zweiten, experimentellen Teil wird systematisch der Einfluss von eingelagerten Fremdatomen auf die dielektrischen Eigenschaften der Eiskristalle untersucht und die Ergebnisse werden mit den Resultaten der theoretischen Überlegungen verglichen.

B. Phänomenologische Übersicht des dielektrischen Verhaltens.

1. Polares, nichtleitendes Dielektrikum.

Phänomenologisch kann die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Eis im Gebiet der Radiofrequenzen der Orientierung der elementaren Dipolmomente der Moleküle im elektrischen Feld zugeordnet werden, wenn man annimmt, dass die Gleichgewichtspolarisation nach Abschalten des äusseren Feldes exponentiell mit der Zeit zerfällt. Die Exponentialfunktion enthält die charakteristische Relaxationszeit τ . Man benötigt die Werte der DK für Frequenzen ω weit oberhalb der Dispersionsfrequenz ω_D

$$\lim_{\omega \gg \omega_D} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_\infty = 3,18 \neq \varepsilon'_\infty(T, \dots)$$

und im statischen Feld,

$$\lim_{\omega \ll \omega_D} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_S \approx 100 = \varepsilon'_S(T, \dots)$$

Die komplexe DK $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ befolgt dann die DEBYE-Dispersion¹⁹⁾

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon'_\infty = \frac{\varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (1.1)$$

Die Aufspaltung in Real- und Imaginärteil ergibt

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon'_\infty = \frac{\varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.2)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (1.3)$$

Die Frequenz ω erscheint explizite als Variable, während die Temperatur T implizite in der statischen DK $\varepsilon'_S(T)$ und der Relaxationszeit $\tau(T)$ enthalten ist. Realteil ε' und Imaginärteil ε'' sind miteinander durch die Integrale von KRAMERS-KRONIG²⁰⁾ über das ganze Dispersionsgebiet verknüpft, z. B.

$$\varepsilon'(\omega_0) - \varepsilon'_\infty = \frac{2}{\pi} \int_{\omega=0}^{\infty} \frac{\varepsilon''(\omega) \omega d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (1.4)$$

Der Realteil ε' fällt mit steigender Frequenz ω vom statischen Wert ε'_S ab auf den Wert ε'_∞ bei hohen Frequenzen. In der Mitte des Intervalles ist ein Wendepunkt, für den die zugehörige Frequenz die Bedingung $\omega_D = 2\pi\nu_D = 1/\tau(T)$ erfüllt. An der gleichen Stelle

durchläuft der Imaginärteil ein Maximum $\varepsilon''_{\max} = \frac{1}{2}(\varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty)$. Zu seinen beiden Seiten verschwindet ε'' proportional zu ω bzw. $1/\omega$. Ihm zugeordnet ist eine Leitfähigkeit — parallel zur Kapazität des Kristalls —

$$\sigma(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(\omega) \quad (1.5)$$

($\varepsilon_0 = 8,859 \cdot 10^{-12}$ Amp.sec/Volt.m), die symmetrisch zu ε' mit steigender Frequenz von 0 her proportional zu ω^2 gegen einen hochfrequenten Grenzwert

$$\sigma_\infty = \sigma_D = 2 \pi \nu_D \varepsilon_0 (\varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty) = \varepsilon_0 (\varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty) / \tau \quad (1.6)$$

ansteigt. Der Verlustfaktor

$$\operatorname{tg} \delta(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = \frac{\varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty}{\varepsilon'_S + \varepsilon'_\infty} \omega \tau \quad (1.7)$$

durchläuft bei einer oberhalb ω_D liegenden Frequenz

$\omega_\delta = \omega_D \sqrt{\varepsilon'_S / \varepsilon'_\infty}$ ebenfalls ein Maximum $\operatorname{tg} \delta_{\max} = (\varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty) / (2 \sqrt{\varepsilon'_S \varepsilon'_\infty})$, zu dessen beiden Seiten er proportional zu ω bzw. $1/\omega$ verschwindet wie $\varepsilon''(\omega)$.

Zur Prüfung experimenteller Ergebnisse ist es günstiger, $\varepsilon^*(\omega)$ in andere Form zu bringen:

a) Nach K. S. COLE und R. H. COLE²¹⁾ kann man $\omega \tau$ aus den Debye-Gleichungen (1.2) und (1.3) eliminieren und erhält für feste Temperatur T die Gleichung eines (Halb-) Kreises in der komplexen ($\varepsilon'/\varepsilon''$)-Ebene, dessen Mittelpunkt auf der reellen Achse bei $\frac{1}{2}(\varepsilon'_S + \varepsilon'_\infty)$ liegt und dessen Radius $\frac{1}{2}(\varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty)$ misst. Zusammengehörige Wertepaare von ε' und ε'' ergeben einen Kreisbogen, aus dessen Verlauf ε'_S und ε'_∞ extrapoliert werden können. Dem Scheitel entspricht die Frequenz $2 \pi \nu_D = 1/\tau(T)$.

b) Nach R. H. COLE²²⁾ kann man lineare Darstellungen erhalten, wenn man ε' in Funktion von ε''/ω oder $\omega \cdot \varepsilon''$ aufzeichnet. Dabei entspricht die Steigung der beiden Geraden $1/\tau$ bzw. τ und die extrapolierten Ordinatenschnitte ergeben ε'_∞ und ε'_S .

c) Die Variable $z' = \log \omega \tau = \log \nu + \log 2 \pi \tau = z + a$ verwandelt alle dielektrischen Grössen in Funktionen von $\log \nu = z$. Verwendet man auch auf der Ordinate logarithmische Werte, so werden alle Parameter zu additiven Konstanten und bewirken lediglich eine Translation von zwei Normalkurven

$$f_1(z) = -\log \operatorname{Cosh}(z) \quad (1.8)$$

$$f_2(z) = f_1(z) - z$$

Sie lassen sich leicht auf Schablonen zeichnen und erlauben damit, aus einer experimentellen Kurve den Anteil auszusondern, der die DEBYE-Dispersion befolgt. $\log \varepsilon''$ und $\log \operatorname{tg} \delta$ verlaufen gemäss $f_1(z)$, $\log (\varepsilon' - \varepsilon'_\infty)$ wie $f_2(z)$ und $\log \sigma$ wie $f_2(-z)$. In Fig. 1 sind diese Funktionen — soweit sie sich nicht mit den gezeichneten experimentellen Kurven decken — gestrichelt eingezeichnet. Die

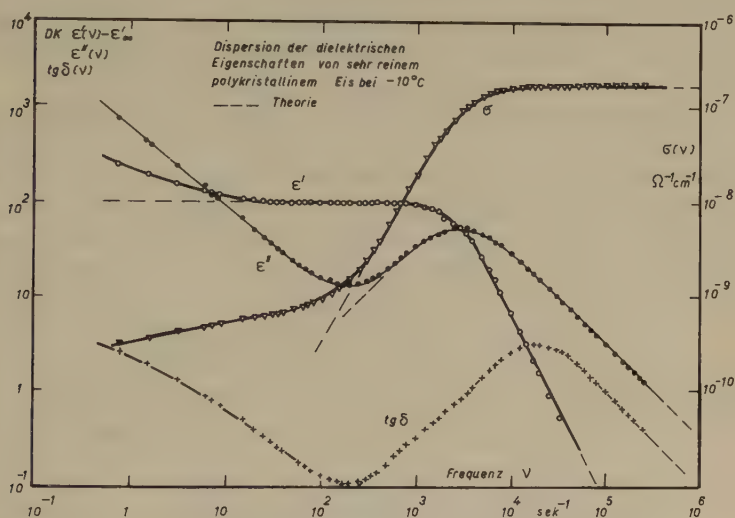


Fig. 1.

Doppelt logarithmische Darstellung der Debye-Dispersion.

(Dispersion der dielektrischen Eigenschaften von sehr reinem polykristallinem Eis bei -10^0 C.)

Dispersionsfrequenz ν_D entspricht dem Kreuzungspunkt von Real- und Imaginärteil im Maximum des Imaginärteiles. Der zugehörige Wert auf der Kurve des Realteiles liegt um $\log 2$ unter dem horizontalen Ast.

2. Leitendes Dielektrikum mit frequenzunabhängiger Leitfähigkeit σ_0 .

Da der Imaginärteil ε'' formal durch eine Leitfähigkeit ausgedrückt werden kann, verursacht σ_0 einen Zusatz zu $\varepsilon''(\omega)$, so dass die erweiterte Debye-Gleichung (1.3)

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \quad (2.1)$$

gegen tiefe Frequenzen hin divergiert mit $1/\omega$. ε'' durchläuft deswegen auf der niederfrequenten Seite des Maximums ein Minimum.

Für grössere σ_0 wird das Minimum angehoben und $\varepsilon''(\omega)$ geht schliesslich in eine monoton ansteigende Kurve über. Der Realteil der DK erfährt keine Veränderung, da das Integral (1.4)

$$\Delta\varepsilon'(\omega_0) = \frac{2\sigma_0}{\pi\varepsilon_0} \int_{\omega=0}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (2.2)$$

für frequenzunabhängiges σ_0 verschwindet (Integration mit Partialbruchzerlegung in der komplexen Ebene — wobei die Residuen bei $+\omega_0$ und bei $-\omega_0$ entgegengesetzt gleich werden²⁰).

Auch für $\operatorname{tg} \delta$ lässt sich auf der niederfrequenten Seite des Maximums mit dem erweiterten Imaginärteil der DK ein Minimum herleiten samt der zugehörigen Frequenz $\omega_{\delta \min}$. Das Maximum von $\operatorname{tg} \delta$ wird überhöht, aber seine Frequenz bleibt in erster Näherung unverändert. Der flache Verlauf von $\operatorname{tg} \delta(\omega)$ im Minimum erlaubt, aus seinem Wert σ_0 zu bestimmen,

$$\operatorname{tg} \delta_{\min} = 2 \sqrt{\frac{\sigma_0}{\sigma_D} \left(1 + \frac{\sigma_0}{\sigma_D}\right)} \approx 2 \sqrt{\frac{\sigma_0}{\sigma_D}} \quad (2.3)$$

Die Bestimmung von σ_0 aus der Überhöhung des Maximums oder aus der zum Minimum gehörigen Frequenz ist experimentell weniger genau,

$$\operatorname{tg} \delta_{\max}(\sigma_0) = \operatorname{tg} \delta_{\max}^0(\sigma_0 + \sigma_D)/\sigma_D \quad (2.4)$$

$$\tau \omega_{\min} = \sigma_0/(\sigma_0 + \sigma_D) \quad (2.5)$$

Die bei sehr hohen Frequenzen gemessene Leitfähigkeit σ_{∞} setzt sich additiv aus σ_0 und dem durch die DK-Dispersion verursachten Anteil σ_D zusammen, woraus sich σ_0 als niederfrequenter Grenzwert von $\sigma(\omega)$ ergibt.

Wenn bei bekanntem ε'_{∞} der statische Wert ε'_s aus dem Halbkreisdiagramm extrapoliert wird, erhält man ohne Berücksichtigung von σ_0 einen zu grossen Wert

$$\varepsilon'_s(\sigma_0) = \varepsilon'_s + 2\sigma_0\tau/\varepsilon_0. \quad (2.6)$$

Auch in linearen Darstellungen entsteht ein solcher Extrapolationsfehler. Dagegen sind die in den logarithmischen Diagrammen aus der Dispersionskurve erhaltenen Werte von ε'_s fehlerfrei.

3. Zweites, niederfrequentes Dispersionsgebiet

Unverkennbares Merkmal für ein zweites Dispersionsgebiet ist ein zweites Maximum von $\operatorname{tg} \delta$. Ein Anstieg des Realteiles der DK gegen tiefe Frequenzen hin ist mit einem neuerlichen Abfall von

$\sigma(\omega)$ wiederum über das Kramers-Kronig-Integral (1.4) verknüpft,

$$\Delta \varepsilon'(\omega_0) = \frac{2}{\pi \varepsilon_0} \int_{\omega=0}^{\infty} \frac{\sigma(\omega) d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} > 0. \quad (3.1)$$

Sind die beiden Dispersionsgebiete auf der Frequenzachse genügend weit auseinander, so verlaufen ε' , σ und $\operatorname{tg} \delta$ in beiden Gebieten sehr ähnlich, was einen Ansatz berechtigt, der die dielektrischen Grössen aus zwei Debye-Dispersionen additiv zusammensetzt, z. B.

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon'_\infty = \frac{\varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau_D^2} + \frac{\varepsilon'_F - \varepsilon'_S}{1 + \omega^2 \tau_F^2} = \Delta \varepsilon'_D(\omega) + \Delta \varepsilon'_F(\omega) \quad (3.2)$$

Der Index D bezieht sich auf das (normale) Dispersionsgebiet bei hohen Frequenzen, während F die — durch die Fehlordnung im Gitter — verursachte niederfrequente Dispersion kennzeichnet. ε'_S bedeutet die obere Grenze der D-Dispersion und ε'_F ist der niederfrequente Grenzwert der DK in der F-Dispersion. Den Dispersionen zugeordnet sind die Leitfähigkeiten σ_D und σ_F .

Ausreichende Trennung der Dispersionsgebiete auf der Frequenzachse bedeutet praktisch $\tau_F/\tau_D = \nu_D/\nu_F \approx 100$. Unter dieser Bedingung wird bei Messungen im F-Gebiet

$$\Delta \varepsilon'_D = \varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty = \text{konst und } \Delta \varepsilon''_D = \Delta \sigma_D = \Delta \operatorname{tg} \delta_D = 0.$$

Dann verläuft der Verlustfaktor analog wie im hochfrequenten Dispersionsgebiet

$$\operatorname{tg} \delta_F(\omega) = \frac{\varepsilon'_F - \varepsilon'_S}{\varepsilon'_F + \varepsilon'_S} \frac{\omega \tau_F}{\omega^2 \tau_F^2} \quad (3.3)$$

mit einem Maximum $\operatorname{tg} \delta_{F, \max}$ bei der Frequenz $\omega_{\delta F}$. Damit gestatten Messungen von $\operatorname{tg} \delta_{F, \max}$ und $\omega_{\delta F}$ einen Rückschluss auf die experimentell nicht direkt zugänglichen Werte von ε'_F und Relaxationszeit τ_F .

Wenn das zweite Dispersionsgebiet nahe am ersten liegt, versagt diese Näherung und man muss auf die vollen Ausdrücke der dielektrischen Grössen von der Art (3.2) zurückgreifen. Damit wird aber die explizite Auswertung von $\operatorname{tg} \delta_{F, \max}$ und $\omega_{\delta F}$ praktisch unanwendbar.

4. Raumladungstheorie von ROSS MACDONALD²³).

Diese Theorie behandelt ein isotropes nichtleitendes Dielektrikum mit konstanter DK ε'_K , in dem N neutrale Störzentren (Fremdatome) homogen verteilt sein sollen. Für Eiskristalle mit einge-

gelagerten Fluoratomen sind die Annahmen verschwindender Leitfähigkeit und konstanter DK nicht erfüllt. Auch ist die Verteilung der Fremdatome nicht vollkommen homogen. Die Theorie gibt aber trotzdem das Verhalten des Eises in einigen Punkten richtig wieder.

Durch Ionisation neutraler Zentren werden n negative Ladungsträger mit einer Beweglichkeit b_n und einem Diffusionskoeffizienten D_n und p positive Ladungsträger mit b_p und D_p erzeugt. Die sekundliche Erzeugung von Ladungsträgern wird proportional der Zahl nicht dissoziierter Zentren N_c , die Rekombination proportional dem Produkt $n \cdot p$ von negativen und positiven Ladungsträgern angesetzt — mit den temperaturabhängigen Konstanten g und r .

Für einen Plattenkondensator mit Platten bei $x = 0$ und $x = l$ im äusseren Feld E gilt dann das Differentialgleichungssystem

$$\frac{\partial p}{\partial t} = gN_c - rnp + D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - b_p \frac{\partial (pE)}{\partial x}. \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = gN_c - rnp + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + b_n \frac{\partial (nE)}{\partial x} \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial N_c}{\partial t} = -gN_c + rnp \quad (4.3)$$

Zusatzbedingungen sind die integrale Ladungsneutralität, die Poissonsgleichung, in welcher für die Dielektrizitätskonstante der Wert der statischen DK von Eis eingesetzt werden kann, das äussere Potential und stromlose Elektroden, damit sich die Ladungsträger nicht entladen können. Für alle Variablen des Problems setzt Macdonald im zeitlich periodischen äusseren Feld einen ebenfalls zeitlich periodischen Ansatz

$$y(x, t) = y_0(x) + y_1(x)e^{i\omega t} \quad (4.4)$$

ein. Dazu kommt noch die weitere Bedingung, dass der Mittelwert der Ladungsträgerzahl homogen verteilt sein soll.

Auf Eiskristalle mit eingelagertem Fluorwasserstoff entsprechend Abschnitt 6 ist der Spezialfall anwendbar, dass nur positive bewegliche Ladungsträger vorhanden sind (Protonen), während die negativen Träger (F^-) lokalisiert bleiben ($b_n = D_n = 0$). Mit diesen Einschränkungen führt die Theorie auf folgende experimentell kontrollierbare Ergebnisse:

a) Bei genügend tiefen Frequenzen tritt eine neue Dispersion der DK auf. $\epsilon'(\omega)$ mündet bei genügend hoher Frequenz auf die DK ϵ'_K

des Kristalles aus. Für sehr tiefe Frequenzen erreicht $\varepsilon'(\omega)$ die Grenze

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_F \gg \varepsilon'_K. \quad (4.5)$$

Zwischen ε'_F und ε'_K befolgt $\varepsilon'(\omega)$ ungefähr eine Debye-Dispersion, zu der eine Relaxationszeit τ_F und eine Leitfähigkeit σ_F gehören.

b) Die Leitfähigkeit σ_F ist bei vollständiger Dissoziation proportional zur Zahl N_F eingelagerter Störzentren, bei schwacher Dissoziation ist sie proportional zur Wurzel aus der Störzentrenzahl.

c) Für den niederfrequenten Grenzwert des Realteiles der DK folgt

$$\varepsilon'_F = \varepsilon'_K \cdot l \sqrt{\frac{e n_F b}{2 D \varepsilon_0 \varepsilon'_K}} = \varepsilon'_K \cdot l \sqrt{\frac{e^2 n_F}{2 k T \varepsilon_0 \varepsilon'_K}} \quad (4.6)$$

wenn die Gültigkeit der Einstein'schen Beziehung ($b/D = e/kT$) vorausgesetzt wird. ε'_F ist damit proportional zur Kristalldicke l , zur Wurzel der statischen DK ε'_K des Kristalls und zur Wurzel der wirksamen Anzahl Ladungsträger n_F .

Bei konstanter Temperatur T bedeutet das für ε'_F Proportionalität zu $\sqrt{\sigma_F}$, unabhängig vom Dissoziationsgrad. Die Temperaturabhängigkeit enthält den Faktor T unter der Wurzel und T implizite in $n_F(T)$ und $\varepsilon'_K(T)$.

d) Die Relaxationszeit

$$\tau_F = \frac{l}{b} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon'_K}{2 n_F k T}} \quad (4.7)$$

enthält dieselben Parameter, ist also ebenfalls proportional zur Kristalldicke. Daneben tritt die etwas problematische Beweglichkeit b auf.

e) Die aus $\sigma_F = \varepsilon_0(\varepsilon'_F - \varepsilon'_K)/\tau_F \approx \varepsilon_0 \varepsilon'_F/\tau_F$ gebildete Leitfähigkeit stimmt mit der unter b) definierten Leitfähigkeit für $\varepsilon'_F \gg \varepsilon'_K$ überein und ist geometrieunabhängig.

C. Gittertheorie der Dielektrizitätskonstante.

5. Theorie der Dispersion der DK von Eis.

Im hexagonalen Kristallgitter des Eises sind die Sauerstoffatome tetraedrisch angeordnet, wobei immer eine der vier Bindungen parallel zur c -Achse (Koordinate z) steht und die andern drei ein Dreieck auf einer (x, y) -Ebene senkrecht zur c -Achse bilden. Fig. 2 zeigt eine Modellansicht mit Blickrichtung senkrecht zur c -Achse.

Der Sauerstoff-Sauerstoffabstand ist $r_{OO} = 2,76 \text{ \AA}$. Die Protonenplätze auf den Bindungen liegen je im Abstand $r_{OH} = 0,99 \text{ \AA}$ vom Sauerstoffatom und sind im Kristall gegenüber dem freien Molekül nur ganz unbedeutend verändert, da man die geringe Abweichung von der ganz symmetrischen Tetraederanordnung vernachlässigen kann. (Der Valenzwinkel ist von der c -Achse aus gemessen $109^{\circ} 06'$, zwischen den andern drei Bindungen $109^{\circ} 52' 10''$). Das Dipolmoment des Wassermoleküls im Dampf ist $1,84 \text{ Debye}^{(24)}$.

Es gibt vier geometrische Anordnungen der Sauerstofftetraeder. Zwei der Dreibeine stehen auf der (x, y) -Ebene, zwei hängen daran.

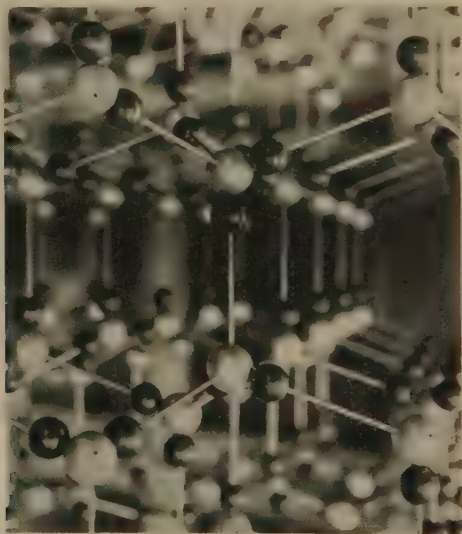


Fig. 2.

Modellansicht des Kristallgitters von Eis.
Blickrichtung senkrecht zur c -Achse.

Jede dieser vier Möglichkeiten lässt $\binom{4}{2} = 6$ Verteilungen der 2 Protonen zu. Da der Gesamtkristall keine spontane Polarisierung aufweist und beim Anlegen eines elektrischen Feldes keine Polarisierung senkrecht zur Feldrichtung auftritt, müssen alle 24 Anordnungen gleich häufig vertreten sein.

Fehlordnung.

Wie in Fig. 3 dargestellt ist, kann ein Molekül um eine Bindung, auf der das eine Proton sitzt, rotieren. Für das andere Proton bedeutet dies einen Sprung auf eine bereits belegte Nachbarbindung. Dadurch entstehen eine Doppelbesetzung und eine Leerstelle.

Dieser Zustand liege energetisch um E_0 höher als der Normalzustand. Für n_D entstehende Doppelbesetzungen bleiben an den Abgangsorten der Protonen $n_L = n_D$ Leerstellen zurück. Man hat also die Reaktionsgleichung



für N_B einfach besetzte Bindungen. Daraus folgt das Massenwirkungsgesetz (mit der Boltzmannkonstanten k und der Temperatur T)

$$\frac{n_L \cdot n_D}{N_B^2} = \left(\frac{n_L}{N_B} \right)^2 = a^2 e^{-\frac{E_0}{kT}} \equiv w_L^2 \quad (5.1)$$

a^2 ist eine vorerst unbekannte Konstante, die unter Umständen die

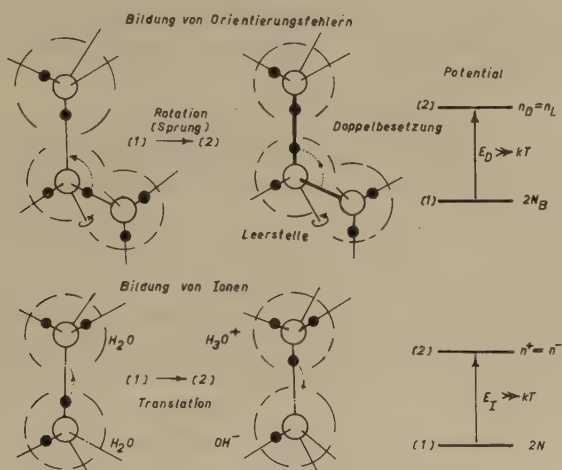


Fig. 3.

Bildung von Gitterfehlern der Protonenverteilung.

Orientierungsfehler oben, Ionenfehler unten.

bei MOTT und GURNEY²⁵) für Gitterlücken diskutierte Störung der engsten Umgebung berücksichtigt. w_L ist die Wahrscheinlichkeit dafür, auf einer Bindung eine Leerstelle zu finden. Die Zahl der thermischen Orientierungsfehler ist für $N_B = 2 N$ Bindungen bei N Sauerstoffatomen pro cm^3

$$n_L = n_D = 2 N a e^{-\frac{E_0}{2 kT}} \quad (5.2)$$

Eine genau gleiche Überlegung lässt sich für den Fall von Fehlern infolge Ionenbildung anstellen. Aus 2 H_2O -Molekülen entstehen ein

OH^- und ein H_3O^+ -Ion. Ist der Energieaufwand für diesen Prozess E_I , so ist

$$n^+ = n^- = Nbe^{-\frac{E_I}{2kT}} \quad (5.3)$$

(n^\pm = Zahl der positiven und negativen Ionen, b = Konstante entsprechend a).

Orientierungsfehler und Ionenzustände können prinzipiell beide im Kristall diffundieren. Für Orientierungsfehler ist der Ablauf eines Schrittes in Fig. 4 gezeigt*). Im thermischen Gleichgewicht werden sich die Fehler homogen im Kristall verteilen. Die Frage der Häufigkeit der verschiedenen Gitterfehler kann erst auf Grund der experimentellen Resultate im II. Teil diskutiert werden. Rekombinationen entsprechend den Gleichgewichtsreaktionen sind nur zwischen Doppelbesetzungen und Leerstellen einerseits und zwischen positiven und negativen Ionen anderseits möglich.

Übergangswahrscheinlichkeiten.

FRÖHLICH¹⁶⁾ untersucht in seinem Buch den allgemeinen Fall, dass N (geladene) Teilchen zwei Gleichgewichtslagen der gleichen potentiellen Energie besitzen. Sie sollen aber durch eine endliche räumliche Distanz voneinander getrennt sein, so dass ein Teilchen beim Übergang von der Lage (1) nach der Lage (2) einen (symmetrischen) Potentialberg der Höhe E überschreiten muss. Befinden sich von total $N = N_1 + N_2$ Teilchen N_1 in der ersten, N_2 in der zweiten Gleichgewichtslage, so gilt für die Änderung der Besetzungszahlen

$$\begin{aligned} \dot{N}_1 &= -N_1 w_{12} + N_2 w_{21} \\ \dot{N}_2 &= N_1 w_{12} - N_2 w_{21} = -\dot{N}_1 \end{aligned} \quad (5.4)$$

w_{12} und w_{21} geben die sekundliche Anzahl erfolgreicher Übergangsversuche pro Teilchen an. Durch Subtraktion der beiden Gleichungen und Umstellung wird

$$\frac{d}{dt} (N_2 - N_1) = -(N_2 - N_1) (w_{12} + w_{21}) + (N_1 + N_2) (w_{12} - w_{21}) \quad (5.5)$$

$N_2 - N_1 = n$ ist der Teilchenüberschuss im dichter besetzten Zustand, was

$$\frac{dn}{dt} = -n(w_{12} + w_{21}) + N(w_{12} - w_{21}) \quad (5.6)$$

ergibt. Für einen symmetrischen Potentialberg sind die Übergangs-

*) Der molekularkinetische Mechanismus derartiger Vorgänge geht in diese Betrachtung nicht ein.

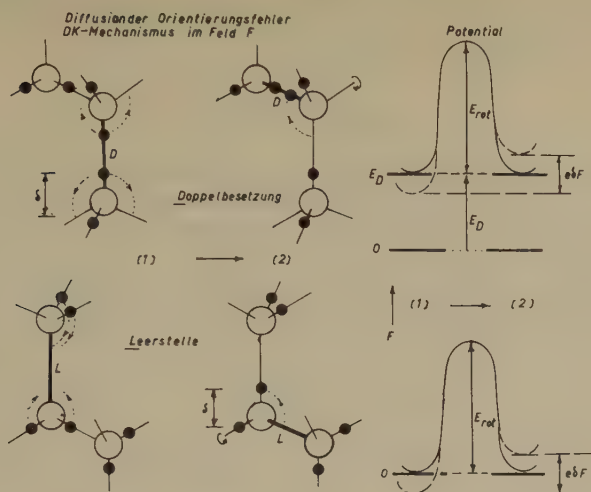
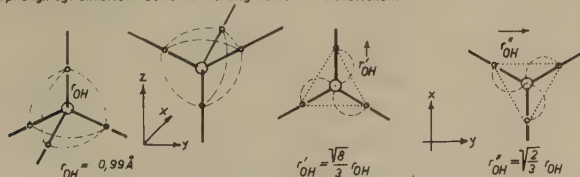


Fig. 4.

Diffusion von Orientierungsfehlern über Doppelbesetzungen (oben) und Leerstellen (unten) auf O-O-Bindungen.

Sprungmöglichkeiten bei Orientierungsfehlern (Rotationen)



Translationsmöglichkeiten bei Ionen-Fehlern (H_3O^+)

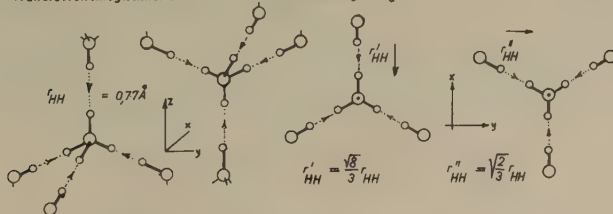


Fig. 5.

Sprungmöglichkeiten der Protonen bei Molekülrotationen an Orientierungsfehlern (oben) und Translationsmöglichkeiten an Ionenfehlern (unten).

häufigkeiten in beiden Richtungen gleich und ein einmal vorhandener Überschuss verschwindet exponentiell mit der Zeit.

Die w_{ik} enthalten einen Faktor

$$w_0 = g \cdot \nu \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \quad (5.7)$$

der neben dem Boltzmannfaktor des Potentialberges E die mit einer Gitterfrequenz übereinstimmende Zahl ν sekundlicher Stösse des Teilchens gegen den Potentialberg enthält. g ist ein statistischer Gewichtungsfaktor, der meistens $g = 1$ ist. Ein elektrisches Feld F bringt eine geringe Änderung der Energie E mit sich, wie es in Fig. 4 rechts veranschaulicht wird. Die Verschiebung eines geladenen Teilchens mit der Ladung e um eine Strecke δ parallel zum äusseren Feld F ist mit der Energie $e\delta F$ verbunden. Man kann zeigen, dass der Exponent von Gl. (5.7) die freie Enthalpie bedeutet³²⁾. $e\delta F$ ist ein Zusatz zur freien Enthalpie, die definitionsgemäss nur vom äusseren Feld F abhängen kann. Die w_{ik} enthalten deshalb einen Faktor

$$w_F^\pm = e^{\pm \frac{e\delta F}{2kT}} \approx 1 \pm \frac{e\delta F}{2kT} + \dots \quad (5.8)$$

der wegen $e\delta F \ll kT$ in eine Reihe entwickelt und nach dem ersten Glied abgebrochen werden kann. Dabei ist das Potential symmetrisiert worden durch Verschiebung des Nullpunktes in die Mitte zwischen den beiden Energien.

Dieser Gedankengang lässt sich nun anwenden auf den Einkristall. Es werde noch einmal das in Fig. 4 gezeichnete Beispiel betrachtet, wo in einem Feld in $+z$ -Richtung ein Protonensprung in eine Leerstelle auf einer parallel zur c -Achse liegenden O—O-Bindung erfolge. Die gleiche Überlegung gilt für den Sprung eines Protons aus einer Doppelbesetzung parallel zur c -Achse heraus auf eine normale Bindung. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich der benötigte Gitterfehler gerade an der gewünschten Stelle befinde, ist $w' = \frac{1}{4} w_L$, da sich die Gesamtzahl der Doppelbesetzungen und Leerstellen gleich häufig auf die 4 bei jedem Molekül auftretenden Bindungsrichtungen verteilt. Damit werden die Übergangshäufigkeiten als Produkt der drei Beiträge für Fehlstellenwahrscheinlichkeit, erfolgreiche Stossversuche und Begünstigung oder Hemmung im Feld bei einer Höhe E_{Rot} des Potentialberges

$$\begin{aligned} w_{12} &= \frac{1}{4} w_L \cdot w_0 w_F^+ = w w_F^+ = w \left(1 + \frac{e\delta F}{2kT} + \dots\right) \\ w_{21} &= \frac{1}{4} w_L \cdot w_0 w_F^- = w w_F^- = w \left(1 - \frac{e\delta F}{2kT} + \dots\right) \end{aligned} \quad (5.9)$$

unter Verwendung der Abkürzung $w = \frac{1}{4} w_L w_0$. Damit sind die Summe und die Differenz der w_{ik} in (5.6)

$$w_{12} + w_{21} = 2w \quad (5.10)$$

$$w_{12} - w_{21} = w(e\delta F/kT)$$

Die Differentialgleichung (5.6) wird so (nach Division durch $2w$)

$$\frac{1}{2w} \cdot \frac{dn}{dt} = -n + \frac{Ne\delta F}{2kT} \quad (5.11)$$

und lässt sich für ein zeitlich periodisches Feld $F = F_0 \exp(i\omega t)$ durch den Ansatz $n = n_0 \exp(i\omega t)$ befriedigen. Man erhält für N_P Protonen

$$n = \frac{N_P e \delta F_0}{2kT} \cdot \frac{e^{i\omega t}}{1 + i\omega/2w} \quad (5.12)$$

Der erste Faktor ergibt die Zahl der im statischen Feld F_0 springenden Protonen. Die mit der Protonenbewegung verbundene Polarisationsänderung ist $\Delta P = ne\delta$. Dies liefert den komplexen Beitrag zur DK

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon'_\infty = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\Delta P}{F} = \frac{N_P e^2 \bar{\delta}^2}{2\varepsilon_0 kT} \cdot \frac{1}{1 + i\omega/2w} \quad (5.13)$$

δ^2 ist der quadratische Mittelwert über alle möglichen individuellen Protonensprünge im Kristallgitter, wobei unter δ jeweils die Projektion auf die Feldrichtung gemeint ist. N_P ist dann die Zahl der Protonen pro cm^3 . Vergleich mit der Dispersionsformel von Debye (1.1) ergibt nun

$$\varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty = \frac{N_P \cdot e^2 \bar{\delta}^2}{2\varepsilon_0 kT} = \Delta\varepsilon'_D \quad (5.14)$$

$$\tau(T) = \frac{1}{2w} = \frac{2}{av} e^{(\frac{1}{2}E_0 + E_{\text{Rot}})/kT} \quad (5.15)$$

Die Mittelung der $\bar{\delta}^2$ ist deshalb gestattet, weil für jeden der 23 verbleibenden Sprungmechanismen ein (5.13) vollkommen äquivalentes Ergebnis folgt. Hätte man anstelle der Rotation eine Translation längs einer Hydrogenbindung zugrundegelegt, so wäre ein entsprechendes Ergebnis gefunden worden.

Statistische Abzählung.

Die Berechnung von $\bar{\delta}^2$ ist in Fig. 5 schematisch erläutert. Beim Rotationsmechanismus geht man folgendermassen vor: Für ein Feld in $+z$ -Richtung tragen alle Protonensprünge nichts zur Polarisationsänderung bei, die parallel zur (x, y) -Ebene verlaufen. Das

ist die Hälfte aller Möglichkeiten. Beiträge liefern nur Rotationen, bei denen ein Proton in eine Bindung parallel zur c -Achse hineinspringen oder aus ihr herausspringen kann. Die verbleibenden Sprungmöglichkeiten verteilen sich gleichermassen auf beide Feldrichtungen. Begünstigt wird der eine Teil davon. Da jeder durchführbare Sprung gleich weit geht, ist mit

$$z_i = \left(1 + \frac{1}{3}\right) r_{\text{OH}} = \frac{4}{3} r_{\text{OH}} = \frac{4}{3} (0,99 \text{ \AA}) \quad (5.16)$$

der quadratische Mittelwert pro Proton

$$\overline{z^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{4}{3} r_{\text{OH}}\right)^2 = \frac{4}{9} r_{\text{OH}}^2 \quad (5.17)$$

Liegt das Feld parallel zur (x, y) -Ebene und parallel zur Projektion eines der drei «Beine» (x -Richtung), so verlaufen 2 von 12 Sprüngen senkrecht zur Feldrichtung und geben keinen Beitrag zu x . Für die übrigen 10 ergibt die Abzählung an zwei symmetrisch liegenden Molekülen

$$x_i = \left\{ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1 \right\} r'_{\text{OH}} \quad (5.18)$$

und daraus den quadratischen Mittelwert

$$\overline{x^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{5}{6} \cdot \frac{4 \cdot \frac{9}{4} + 2 + 4 \cdot \frac{1}{4}}{10} r_{\text{OH}}'^2 = \frac{1}{2} r_{\text{OH}}'^2 = \frac{4}{9} r_{\text{OH}}^2 = \overline{z^2} \quad (5.19)$$

Für ein Feld in y -Richtung geben ebenfalls 2 Sprünge keinen Beitrag, während die andern 10 an zwei symmetrisch liegenden Molekülen mit

$$y_i = \{1, 2, 1, 1, 1; 1, 2, 1, 1, 1\} r''_{\text{OH}} \quad (5.20)$$

den quadratischen Mittelwert

$$\overline{y^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{5}{6} \cdot \frac{8 + 2 \cdot 4}{10} r_{\text{OH}}''^2 = \frac{2}{3} r_{\text{OH}}''^2 = \frac{4}{9} r_{\text{OH}}^2 = \overline{z^2} \quad (5.21)$$

ergeben. Eine Anisotropie folgt aus dieser Überlegung nicht.

Bei Fehlordnung infolge Ionenbildung kommen an einem Ion drei Translationen eines Protons längs einer O—O-Bindung in Frage. Sie können von H_2O auf OH^- hin oder von H_3O^+ auf H_2O zu erfolgen. Die Abzählung führt in beiden Fällen zum gleichen Resultat und wird gemäss Fig. 5 nur für H_3O^+ -Fehlstellen durchgeführt. Für ein Feld in $+z$ -Richtung erhält man an 2 Molekülen für je vier Bewegungsmöglichkeiten

$$z_i = \left\{ 1, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \right\} r_{\text{HH}} \quad (5.22)$$

und damit

$$\overline{z^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1 + 3 \cdot \frac{1}{9}}{4} r_{\text{HH}}^2 = \frac{1}{6} (0,77 \text{ \AA})^2 \quad (5.23)$$

Die Mittelung in der (x, y) -Ebene liefert entsprechend

$$x_i = \{1, 1/2, 1/2, 0\} r'_{\text{HH}} \quad (5.24)$$

$$y_i = \{1, 0, 1, 0\} r''_{\text{HH}} \quad (5.25)$$

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = \frac{1}{6} r_{\text{HH}}^2 \quad (5.26)$$

Auch dieser Mechanismus liefert keine Anisotropie.

Das Verhältnis der mittleren Verschiebungsquadrate für den Rotations- und Translationsmechanismus ist

$$\frac{\overline{\delta^2(\text{Rot})}}{\overline{\delta^2(\text{Trans})}} = \frac{4/9 \cdot r_{\text{OH}}^2}{1/6 \cdot r_{\text{HH}}^2} = \frac{24}{9} \left(\frac{0,99}{0,77} \right)^2 = 4,42 \quad (5.27)$$

Der mit der Translation verknüpfte Beitrag der Dipole zur DK ist 4,4mal kleiner als der Beitrag des Rotationsmechanismus.

Anisotropie.

Die ganz geringen Unterschiede der Valenzwinkel und der O—H-Abstände verursachen nur eine Anisotropie von 1% für $\overline{\delta^2}$ zugunsten der c -Achse. Bei einem Feld parallel zur c -Achse sind für den Rotationsmechanismus alle möglichen Protonensprünge gleich gross und verlaufen unter dem gleichen Winkel von 35° gegenüber der Feldrichtung. Ist das Feld parallel zur (x, y) -Ebene, so treten unterschiedliche Sprungweiten unter stark verschiedenen Winkeln gegenüber dem Feld auf. Die Winkel sind am grössten für Sprünge, deren Anfangs- oder Endpunkt auf einer Bindung parallel zur c -Achse liegt. (Diese « c -Sprünge» verursachen für ein Feld parallel zur c -Achse gerade die Polarisationsänderung parallel zur c -Achse.)

Ohne allzugrosse Willkür lässt sich nun folgende Einschränkung verstehen: Für ein Feld parallel zur (x, y) -Ebene sollen alle c -Sprünge ausgeschlossen sein, weil sie unter zu steilem Winkel gegenüber dem Feld verlaufen müssten und ihnen deshalb ein anderes Proton zuvorkommt. Der damit verbundene Ausfall bringt

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \frac{3}{4} \overline{z^2} \quad (5.28)$$

mit sich. Eine Mässigung dieser Einschränkung besteht darin, dass c -Sprünge dann ausnahmsweise gestattet sind, wenn bei gegebenem Orientierungsfehler sonst kein Sprung möglich ist. Dann erhält man

$$\frac{1}{2} (\overline{x^2} + \overline{y^2}) = \frac{41}{48} \overline{z^2} \approx \frac{5}{6} \overline{z^2}. \quad (5.29)$$

Man kann nun für den Dipolanteil der DK eine frequenz- und temperaturunabhängige Anisotropie A definieren, die von dem bei JONA⁶⁾ verwendeten Ausdruck um ϵ'_∞ im Nenner abweicht,

$$A = \frac{\Delta \epsilon'_{S\parallel C} - \Delta \epsilon'_{S\perp C}}{\Delta \epsilon'_{S\parallel C}} = \frac{\epsilon'_{S\parallel C} - \epsilon'_{S\perp C}}{\epsilon'_{S\parallel C} - \epsilon'_\infty}. \quad (5.30)$$

Für die volle Einschränkung wird $A_1 = 25\%$, im zweiten, gemässigten Fall $A_2 = 14,6\%$.

Vergleich mit dem Experiment.

Die numerische Auswertung gestattet nun einen Vergleich der Theorie mit den Messungen von JONA⁶⁾. Die Zahl der Sauerstoffatome ergibt sich aus der röntgenographisch bestimmten Dichte des Eises zu $N = 3,08 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. In (5.14) ist die Zahl der Protonen, $N_p = 2N$ für den Rotationsmechanismus einzusetzen. Damit erhält man die theoretischen Werte in Tabelle 1 für die statische DK, ihre Anisotropie und Temperaturabhängigkeit.

Tabelle 1.

T		$\parallel c$	$\perp c$	A %
0° C	ϵ'_S theor.	106,4	91,3	14,6
	ϵ'_S exper.	105	91	13 ± 4
-40° C	ϵ'_S theor.	124,0	106,0	14,6
	ϵ'_S exper.	129	104	19 ± 4
$\frac{\partial \epsilon'_S}{\partial T}$ theor.		0,44	0,38	Grad ⁻¹
$\frac{\partial \epsilon'_S}{\partial T}$ exper.		$0,6 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	

Die theoretischen Werte sind schätzungsweise auf $\pm \frac{1}{2}\%$ genau. Die Unsicherheit wird hauptsächlich durch den Wert des Abstandes des Wasserstoffkernes $r_{\text{OH}} = 0,99 \text{ \AA}$ verursacht. In D_2O ist dieser Abstand genau bekannt, in H_2O jedoch nicht. Die experimentellen Zahlen sind auf $\pm 4\%$ genau. Die relative Genauigkeit für Kristalle der gleichen Orientierung ist ± 1 bis $\pm 2\%$. Mit diesen Werten erhält man die für A und $\partial \epsilon_S / \partial T$ angegebenen Schranken.

Für den Translationsmechanismus ergäbe sich unter Verwendung von (5.14) eine statische DK ≈ 23 ohne Anisotropie. Die Annahme reiner Molekülrotationen als DK-Mechanismus kann daher als gesichert betrachtet werden. Für die Anisotropie ist der zweite betrachtete Fall sinnvoll, wo c -Sprünge nur ausgeschlossen sind, wenn ihnen ein anderes Proton zuvorkommen kann.

Die Relaxationszeit des Rotationsmechanismus

$$\tau(T) = \frac{2}{av} e^{(\frac{1}{2} E_0 + E_{\text{Rot}})/kT} \quad (5.31)$$

kann mit dem experimentellen Befund von AUTY-COLE⁵⁾, JONA⁶⁾ und dem II. Teil dieser Arbeit,

$$\tau(T) = B e^{E\tau/kT} = 5,30 \cdot 10^{-16} e^{0,575 e/kT} \text{ sec} \quad (5.32)$$

verglichen werden. Daraus erhält man die Bedingungen

$$E_{\tau} = \frac{1}{2} E_0 + E_{\text{Rot}} \quad (5.33)$$

und

$$2 = avB. \quad (5.34)$$

Für ν setzt man im Fall von Orientierungsfehlern die der Infrarotlinie bei 1644 cm^{-1} entsprechende Frequenz $\nu = 4,92 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ ein. Im Falle von Fehlern durch Ionenbildung nimmt man den Mittelwert der beiden Linien bei 3147 cm^{-1} und 3264 cm^{-1} , was $\nu = 9,60 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ ergibt²⁷⁾. (Zuordnung der Linien nach HERZBERG²⁶⁾.) Für die Zahl der Leerstellen und Doppelbesetzungen wird so

$$n_L = n_D = \frac{4N}{\nu B} e^{-\frac{1}{2} E_0/kT} = 4,7 \cdot 10^{24} e^{-\frac{1}{2} E_0/kT} \text{ cm}^{-3} \quad (5.35)$$

Diese Zahl der Orientierungsfehler ist zu halbieren, falls Leerstellen und Doppelbesetzungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit am Rotationsmechanismus beteiligt sind. Die Bestimmung von E_0 folgt aus den Experimenten im II. Teil zu $E_0 = 1,1 \text{ eV}$. Man erhält damit bei -10° C z. B. $n_L = n_D = 7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, was einem Verhältnis von $1:4 \cdot 10^8$ gegenüber den normalen Bindungen entspricht.

Diskussion.

FRÖHLICH weist darauf hin, dass seine dynamische Theorie nur gültig ist, wenn die betrachteten Teilchen voneinander unabhängig sind. Diese Voraussetzung ist erfüllt, da in einem statischen Feld von 1 Volt/cm nach (5.12) nur an jedem 10^8 -ten Molekül ein Proton springen muss, um die beobachtete statische DK zu bewirken. Zwischen springenden Protonen befinden sich ausgedehnte Gebiete von verschwindender Gesamtpolarisation. In unmittelbarer Umgebung einer Sprungstelle dagegen ergeben sich Änderungen der Elektronenverteilung der Moleküle. Für jedes betrachtete Einzelmolekül, an dem eine Rotation von einem Zustand (1) in einen Zustand (2) abläuft, findet man — durch die Symmetrie

des Gitters bedingt — ein Molekül, an dem gleichzeitig der Übergang vom Zustand (2) in den Zustand (1) abläuft. Das bedeutet, dass sich die Änderungen der Bindungsverhältnisse gegenüber nächsten Nachbarn paarweise kompensieren. In beiden Fällen ist der Protonensprung gegenüber dem äusseren Feld gleichgerichtet. Dabei wird auch der Ladungsschwerpunkt der Elektronenverteilung in beiden Molekülen nach der gleichen Richtung verschoben. Dies hängt damit zusammen, dass die Ladung der Protonen teilweise durch die Elektronenwolke abgeschirmt wird. Wesentlich ist für unser Modell nur die Polarisationsänderung, die der Verschiebung beider Protonen mit ihrer Ladung e um die Strecke δ parallel zum äusseren Feld entspricht. Dies bedeutet, dass wir mit einem grösseren Dipolmoment pro Molekül rechnen, als in der Dampfphase gemessen wurde. Es ist aber mit Sicherheit anzunehmen, dass die Ladungsverteilung der Elektronen im Eiskristall wesentlich von der Verteilung im freien Molekül abweicht.

Im Gegensatz zur vorliegenden dynamischen Theorie hat POWLES¹¹⁾ bereits 1952 unter Benützung des FRÖHLICH-Theorems¹⁶⁾ die statische DK des Eises berechnet. In dieser Theorie ist es nötig, alle Polarisationszustände auszurechnen, die in einer Gruppe von N Nachbarmolekülen bei vorgegebener Orientierung des Zentralmoleküls möglich sind. Bei einer hinreichend grossen Nachbarschaft (z. B. $N = 24$) sind die berechneten Momente etwas von der Orientierung abhängig und POWLES schliesst daraus, dass die Anisotropie nicht gross sein kann. Der Mechanismus, durch den die Polarisationszustände ändern können, geht nicht in die Theorie ein. Wie aber bereits in der Einleitung festgestellt wurde, können im Eiskristall, in welchem die Regeln für die Protonenlage streng gelten sollen, überhaupt keine Konfigurationsänderungen auftreten. Da aber diese Umlagerungen nötig sind, um die statische DK erklären zu können, müssen auf jeden Fall Gitterfehler beteiligt sein^{18) 32)}.

Die beiden Theorien stehen deswegen zueinander nicht im Widerspruch: Die dynamische Theorie benützt die Polarisationsänderungen, die an den einzelnen Gitterfehlern ablaufen, während die Theorie von POWLES die Polarisationsänderung betrachtet, die nach Ablauf der kinetischen Vorgänge zurückbleibt.

Die Erweiterung der statischen Theorie auf grössere Bereiche als $N = 24$ bringt einen enormen Arbeitsaufwand mit sich. Dem gegenüber führt die dynamische Theorie viel leichter zum Ziele und gibt ausser der statischen DK das gesamte Dispersionsverhältnis mit Erfolg wieder.

6. Erweiterung auf nichtthermische Gitterfehler.

Entscheidend für die Abweichung vom „normalen“ dielektrischen Verhalten sind Art und Zahl von Fehlern im Gitter, die nicht durch thermische Fehlordnung verursacht sind. Diese Bedingung wird durch eingelagerte Fremdatome erfüllt. Grundsätzlich kommt dafür jede Atomart in Frage, die sich überhaupt im Eiskristall einschliessen lässt. Sinnvoll und auch theoretisch leicht erfassbar ist die Einlagerung von Atomen, die sich auf den Gitterplätzen von Sauerstoff einbauen lassen und gleichzeitig die thermische Fehlordnung der Protonenverteilung erhöhen.

In der Tabelle 2 zeigt sowohl der Vergleich der Atomradien als auch der Vergleich der Ionenradien, dass Fluor und Stickstoff zur Einlagerung ohne Gitterverzerrung geeignet erscheinen, während bereits Chlor zu sperrig wirkt²⁸).

Tabelle 2.

Atom	Atomradius	Ionenradius
F	0,61 Å	1,33 Å
O	0,65 Å	1,32 Å
N	0,62 Å	—
Cl	1,07 Å	1,81 Å
Cs	2,55 Å	1,65 Å

Einlagerung von Fluorwasserstoff HF bringt an den Gitterplatz des ersetzten Sauerstoffatoms nur ein Proton mit. Es entsteht damit pro eingelagertes HF-Molekül eine Protonenlücke mit der Bedeutung eines Orientierungsfehlers. Versuche mit eingelagertem HF³¹) wurden am Physikalischen Institut der ETH seit 1953 gemacht. Dielektrische Versuche mit NH₄F (allerdings ohne Absolutangaben) wurden 1956 auch von ZAROMB und BRILL²⁹) gemacht. Einlagerung als NH₃·HF erzeugt dabei an der Stelle des Fluoratoms eine Leerstelle und beim Stickstoffatom eine Doppelbesetzung einer Bindung. Es ist aber auch der Fall (NH₂)⁻·(H₂F)⁺ ohne Störung der Protonenverteilung möglich.

Bei Einlagerung von HF sind die Verhältnisse eindeutig. Für N_F eingelagerte Fluoratome entstehen N_F Leerstellen auf O—O-Bindungen. Dadurch wird aber das Gleichgewicht zwischen thermischen Leerstellen und Doppelbesetzungen gestört, was nach dem Massenwirkungsgesetz durch einen entsprechenden Rückgang der

thermischen Fehlordnung ausgeglichen wird. In Abwesenheit zusätzlicher Leerstellen gilt (5.1),

$$n_D(o) \cdot n_L(o) = n^2(o) = 4 N^2 a^2 e^{-E_0/kT} \quad (6.1)$$

Die Zahlen thermischer Leerstellen und Doppelbesetzungen sind stets gleich gross,

$$n_{L,th} = n_{D,th} = n_D \quad (6.2)$$

Bei zusätzlicher Erzeugung von N_F Leerstellen wird

$$n_L = n_{L,th} + N_F \quad (6.3)$$

Das gibt

$$n_{L,th} \cdot [n_{L,th} + N_F] = n^2(o) \quad (6.4)$$

oder aufgelöst

$$n_{L,th} = -\frac{N_F}{2} + \sqrt{n^2(o) + \frac{N_F^2}{4}} \quad (6.5)$$

Für die Grenze sehr kleiner Einlagerungskonzentrationen $N_F \ll 2 n(o)$ bleibt

$$n_L = n(o) + \frac{1}{2} N_F \quad (6.6)$$

$$n_D = n(o) - \frac{1}{2} N_F \quad (6.7)$$

$$(n_L + n_D) = 2 n(o) \quad (6.8)$$

Bei sehr grossem $N_F \gg 2 n(o)$ wird

$$n_L = (n_L + n_D) = N_F \quad (6.9)$$

$$n_D = n^2(o)/N_F \rightarrow 0 \quad (6.10)$$

Der Verlauf der drei Kurven für n_L , n_D und $(n_L + n_D)$ ist in Fig. 6 in Einheiten von $n(o)$ gezeichnet.

Diese neue Fehlordnung wirkt sich nicht auf die statische DK aus, wenn der Formalismus von Abschnitt 5 streng befolgt wird. Dagegen ändert sich die Relaxationszeit, denn die Wahrscheinlichkeit, an einem Molekül einen Orientierungsfehler zu finden, wird

$$w_L = n_{\text{eff}}/2 N \quad (6.11)$$

und man erhält die Relaxationszeit

$$\tau(T) = \frac{4 N}{\nu n_{\text{eff}}} \cdot e^{E_{\text{Rot}}/kT} \quad (6.12)$$

mit $n_{\text{eff}} = n_L$, n_D oder $(n_L + n_D)$, je nachdem, ob der Rotationsmechanismus der Moleküle bevorzugt über Leerstellen oder Doppelbesetzungen oder mit etwa vergleichbarer Wahrscheinlichkeit über beide Gitterfehlertypen verläuft. Die Kurven von Fig. 6 geben damit gerade das Verhalten der Dispersionsfrequenz ν_D wieder.

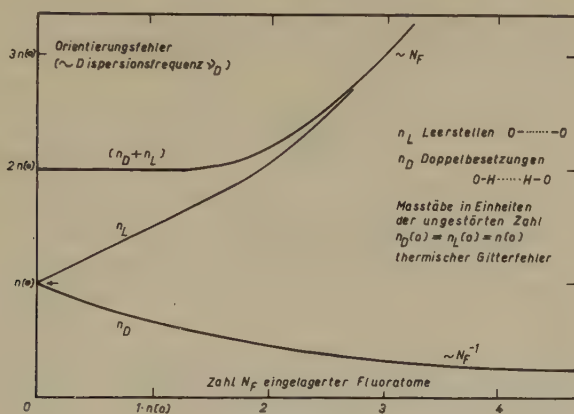


Fig. 6.

Zahl n_L der Leerstellen, n_D der Doppelbesetzungen und ihrer Summe $(n_L + n_D)$ in Funktion der eingelagerten Anzahl N_F von Fluorwasserstoffmolekülen.

Die Frage, welche von den drei Möglichkeiten zutrefte, kann durch den experimentellen Verlauf der Relaxationszeit τ_D in Funktion der Fluorkonzentration im II. Teil zugunsten der Doppelbesetzungen entschieden werden. Der Exponentialfaktor für die Temperaturabhängigkeit von τ enthält bei grossem N_F die Bildungsenergie für Orientierungsfehler nicht mehr. Da der Diffusionskoeffizient von Fluor in Eis sehr klein ist, kann die Zahl der ins Gitter eingebauten F-Atome praktisch nicht ändern. Eine Temperaturabhängigkeit von N_F ist daher nicht zu berücksichtigen.

In Wasser ist HF sehr leicht dissoziierbar. Man kann deshalb annehmen, dass auch im Eiskristall ohne allzu grosse Energie E_F das zum HF-Molekül gehörende Proton längs der OF-Bindung zum nächsten H_2O -Molekül (Tunneleffekt) wandern könne, wodurch ein H_3O^+ -Ion pro ionisiertes F^- entsteht. Durch weitere Translationen von Protonen auf O—O-Bindungen, die mit der Energie E_{Trans} verbunden sind, kann so ein neuer Mechanismus für die DK eingeleitet werden. Die Reaktionsgleichung



liefert das Massenwirkungsgesetz für N_F eingelagerte Fluorwasserstoffmoleküle, N Sauerstoffatome im Gitter und gleiche Zahlen n_F für H_3O^+ - und F^- -Ionen (mit einer Konstanten c)

$$\frac{n_F^2}{NN_F} = c^2 e^{-E_F/kT} \quad (6.13)$$

Damit ist die Zahl der auftretenden Ionenfehler

$$n_F = \sqrt{NN_F} \cdot c e^{-E_F/2kT} \quad (6.14)$$

Sie ist bei fester Temperatur proportional zur Wurzel aus der eingelagerten Zahl N_F von HF-Molekülen. Die Kurven von Fig. 6 lassen sich umdeuten für Fehlordnung infolge Ionenbildung. Ersetzt man die Abszisse durch $n_F \sim \sqrt{N_F}$, so geben die Kurven qualitativ auch die Zahlen n^- der OH^- und n^+ der H_3O^+ -Ionen. n^+ verläuft wie n_L und n^- wie n_D , solange man die Gitterfehler durch thermische Ionenbildung nicht ganz ausser Acht lassen will.

Die Gegenwart von H_3O^+ -Ionen führt auf eine DK-Dispersion mit dem zum Translationsmechanismus gehörenden Wert der statischen DK ≈ 23 . Die Relaxationszeit ist

$$\tau(T) = \frac{2N}{\nu n_{\text{eff}}} e^{E_{\text{Trans}}/kT} = \frac{2}{c\nu} \sqrt{\frac{N}{N_F}} e^{(\frac{1}{2}E_F + E_{\text{Trans}})/kT} \quad (6.15)$$

Ist dieser Mechanismus energetisch günstiger als der Rotationsmechanismus, so wird er ihn ersetzen. Dasselbe passiert auch, wenn der Rotationsmechanismus über die Doppelbesetzungen verläuft, denn bei genügend grossem N_F sind keine Doppelbesetzungen mehr vorhanden. Der Translationsmechanismus ist daran zu erkennen, dass τ bei konstanter Temperatur proportional zu $n_F^{-1} \sim N_F^{-1/2}$ abfällt.

Bei höherer Konzentration von Fluoratomen im Eiskristall sind nur noch Leerstellen und H_3O^+ -Ionen als Fehlordnung vorhanden. Die Gegenwart beider Fehlordnungen ermöglicht nun einem Proton, mittels aufeinanderfolgender Rotationen und Translationen durch den ganzen Kristall hindurchzuwandern. Dies führt im statischen Feld zu einer Ionenleitung. Bei Wechselstromuntersuchungen erhält man einen neuen Beitrag zu σ . Durch die Einlagerung von N_F Fluorwasserstoffmolekülen wird die Bildungsenergie für eine genügend grosse Zahl von Leerstellen erübrigt. Die Zahl der Ionen-

bildungen n_F beherrscht damit wegen ihrer nur mit $\sqrt{N_F}$ anwachsenden Zahl den Vorgang. Die noch aufzubringende Energie ist die Bildungsenergie für die H_3O^+ - und F^- -Ionen, E_F , die Rotationsenergie E_{Rot} und die Translationsenergie E_{Trans} . Man erhält einen Ausdruck der Form

$$\sigma_F \sim \sqrt{N_F} e^{-(\frac{1}{2} E_F + E_{Rot} + E_{Trans})/kT}. \quad (6.16)$$

Die Leitfähigkeit σ_F wächst bei konstanter Temperatur mit $n_F \sim \sqrt{N_F}$ und hat für festes N_F eine exponentielle Temperaturabhängigkeit mit der Aktivierungsenergie

$$E_{\sigma F} = \frac{1}{2} E_F + E_{Rot} + E_{Trans}. \quad (6.17)$$

Beide Kriterien sind dem Experiment zugänglich.

Die bisher verwendete einfache Theorie untersucht nur Vorgänge am Einzelmolekül oder auf der Verbindung zwischen zwei benachbarten Molekülen. Eine Gleichstrom-Ionenleitfähigkeit ist aber mit einem Transport durch den ganzen Kristall verbunden. Auf diesen Fall sind daher die obigen Überlegungen nicht ohne weiteres übertragbar.

Literaturverzeichnis.

- ¹⁾ J. ERRERA, J. Phys. Radium **5**, 304 (1924).
- ²⁾ J. GRANIER, Compt. R. Ac. Sci. Paris **179**, 1314 (1924).
- ³⁾ H. WINTSCH, Helv. Phys. Acta **5**, 126 (1932).
- ⁴⁾ C. SMYTH und C. S. HITCHCOCK, J. Am. Chem. Soc. **54**, 4631 (1932).
- ⁵⁾ R. P. AUTY und R. H. COLE, J. Chem. Phys. **20**, 1309 (1952).
- ⁶⁾ F. HUMBEL, F. JONA und P. SCHERRER, Helv. Phys. Acta **26**, 17 (1953).
- ⁷⁾ W. H. BARNES, Proc. Roy. Soc (London) **A 125**, 670 (1929).
- ⁸⁾ J. D. BERNAL und R. H. FOWLER, J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).
- ⁹⁾ E. O. WOLLAN, W. L. DAVIDSON und C. G. SHULL, Phys. Rev. **75**, 1348 (1949).
- ¹⁰⁾ S. W. PETERSON und H. A. LEVY, Acta Crist. **10**, 70 (1957).
- ¹¹⁾ J. G. POWLES, J. Chem. Phys. **20**, 1302 (1952).
- ¹²⁾ L. PAULING, Nature of the chemical bond, Cornell Univ. Press, 301 (1948).
- ¹³⁾ N. BJERRUM, Dan. Mat. Fys. Medd. **27**, No. 1 (1951); Science **115**, 385 (1952).
- ¹⁴⁾ G. WANNIER, Ann. d. Phys. **24**, 545 (1935).
- ¹⁵⁾ B. E. CONWAY, J. O'M. BOCKRIS und H. LINTON, J. Chem. Phys. **24**, 834 (1956).
- ¹⁶⁾ H. FRÖHLICH, Theory of dielectrics, Oxford Univ. Press (1949).
- ¹⁷⁾ G. OPLATKA, Helv. Phys. Acta **6**, 198 (1933).
- ¹⁸⁾ H. GRÄNICHNER, C. JACCARD, P. SCHERRER und A. STEINEMANN, Disc. Farad. Soc. **23**, 50 (1957).
- ¹⁹⁾ P. DEBYE, Polare Molekeln, Leipzig (1929).
- ²⁰⁾ H. KRAMERS, Atti. Congr. Fis. Como (1927), p. 545.

- ²¹⁾ K. S. COLE und R. H. COLE, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
 - ²²⁾ R. H. COLE, J. Chem. Phys. **23**, 493 (1955).
 - ²³⁾ J. R. MACDONALD, Phys. Rev. **92**, 4 (1953).
 - ²⁴⁾ R. SÄNGER, O. STEIGER und K. GÄCHTER, Helv. Phys. Acta **5**, 200 (1932).
 - ²⁵⁾ N. F. MOTT und R. W. GURNEY, Electr. processes in ionic crystals, Oxford (1940).
 - ²⁶⁾ G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra, v. Nostrand New York (1945).
 - ²⁷⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN I/4, 551, 621 (1955).
 - ²⁸⁾ H. G. HEIDE, Z. Phys. Chemie **205**, 167 (1956).
 - ²⁹⁾ S. ZAROMB und R. BRILL, J. Chem. Phys. **24**, 895 (1956).
 - ³⁰⁾ H. GRÄNICHER, P. SCHERRER und A. STEINEMANN, Helv. Phys. Acta **27**, 217 (1954).
 - ³¹⁾ H. GRÄNICHER, C. JACCARD, P. SCHERRER und A. STEINEMANN, Helv. Phys. Acta **28**, 300 (1955).
 - ³²⁾ H. GRÄNICHER, Z. Krystallogr., demnächst.
-

Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen.

II. Teil

Dielektrische Untersuchungen an Eiskristallen mit eingelagerten Fremdatomen

von Ad. Steinemann

Physikalisches Institut ETH (Zürich).

(Jetzt: Battelle Memorial Institute, Genève.)

(30. VII. 1957.)

Summary. The dielectric properties of pure ice crystals and ice crystals containing fluorine atoms in the concentration range from 10^{14} to 10^{20} per cm^3 have been investigated as a function of frequency, temperature, concentration of fluorine atoms, crystal age and dimensions.

Pure ice exhibits at sufficiently high frequencies a DEBYE-dispersion in agreement with previous results. At very low frequencies a space-charge dispersion is observed. Its permittivity value is correlated to the conductivity caused by incidental impurity atoms.

Comparison of all experimental results with theory leads to the following conclusions: In pure ice crystals the Debye-dispersion is caused by rotation of molecules. A proton jumps from a doubly occupied O-O-bond to a normal one. In crystals containing moderate concentrations of fluorine the polarization arises by proton transfer along hydrogen bonds from a H_3O^+ -ion to an adjacent H_2O -molecule. At still higher concentrations proton jumps from normal bonds to vacant ones by rotations of molecules prevail. This explains that the static permittivity of the DEBYE-dispersion falls from ~ 100 to ~ 25 and increases again towards ~ 100 with rising HF content. The activation energy of the relaxation time is 0,575 eV for pure crystals and 0,23 eV for moderately contaminated crystals. At a given temperature the relaxation time varies inversely to the square root of the HF concentration.

A combination of both molecular rotation and proton transfer yields a transport of protons over more than one intermolecular distance. This gives a contribution to the a. c.-conductivity proportional to the square root of the HF content and with an activation energy of 0,32 eV. It causes a space-charge dispersion whose permittivity varies as the crystal thickness l and reaches values of about 40000 for $l \approx 1$ cm. The dispersion frequency is proportional to $1/l$ whereas the conductivity does not depend on the geometry.

A. Einleitung.

Frühere Experimente mit möglichst reinen Eiskristallen zeigten den starken Einfluss von Verunreinigungen auf die dielektrischen Eigenschaften^{1) 16) 17) *}). Teil II ist der systematischen Untersuchung von sehr reinen und mit Fluor beschickten polykristallinen Eis-

*) Siehe dort weitere Literaturangaben.

kristallen gewidmet. Die Dispersion der dielektrischen Eigenschaften wird dabei im Bereich von 6 Grössenordnungen der Frequenz — 0,7 Hz bis 250 kHz — erfasst. Es lassen sich auf allen experimentellen Kurven längs der Frequenzachse zwei Dispersionsgebiete festlegen und in den meisten Fällen auch analytisch trennen:

Der „normale“ Bereich der Debye-Dispersion, wie sie schon bei reinen Kristallen bekannt ist, tritt bei relativ hohen Frequenzen (Grössenordnung kHz) auf („D“-Dispersion).

Bei tiefen Frequenzen (Grössenordnung Hz) überlagert sich ihm ein durch Raumladungen verursachtes zweites Dispersionsgebiet, das man direkt den im Kristall eingelagerten Fremdatomen zuordnen kann („F“-Dispersion).

Die dielektrischen Eigenschaften der Eiskristalle wurden im Teil I¹⁵⁾ mit Hilfe von Fehlern in der Verteilung der Wasserstoffkerne im Kristallgitter gedeutet und die Folgerungen wurden diskutiert, die durch Einlagerung von Fluor zu erwarten sind. Bei diesen Ausführungen wurden die bisher bekannten experimentellen Ergebnisse an reinen Kristallen benutzt und einige Resultate aus Teil II zur Vereinfachung der Darstellung vorweggenommen. Der Vergleich von Experiment und Theorie führt auf folgende Schlüsse:

Die wichtigste Rolle spielen die Orientierungsfehler (Doppelbesetzungen und Leerstellen auf der Verbindungslinie zweier Sauerstoffatome). Bei sehr reinem Eis wird das dielektrische Verhalten durch die D-Bindungen bestimmt, bei sehr stark fluorhaltigen Kristallen durch die L-Bindungen. Nur bei mittleren Fluorkonzentrationen überwiegen die Ionenfehler H_3O^+ . Dieser Wechsel des verantwortlichen Fehlertyps mit zunehmendem Fluorgehalt rührt davon her, dass dem Experiment immer die Dispersion zugänglich ist, für die das Produkt aus Fehlerzahl und Diffusionsrate am grössten ist. Entsprechend dem Wechsel von Orientierungsfehler- und Ionenfehlerdispersion stellt sich auch für die extrapolierte statische Dielektrizitätskonstante (DK) der zugehörige Wert um 100 bzw. um 25 ein. Dies darf aber nicht mit einer expliziten Abhängigkeit der „statischen“ DK von der Fehlstellenkonzentration verwechselt werden, denn die statische DK eines bestimmten Mechanismus ist, unabhängig von der daran beteiligten Zahl von Fehlstellen, eine statistische Frage der Kristallgeometrie. Ein weiteres Merkmal der D-Dispersion ist auch die von der Fehlstellenkonzentration praktisch unabhängige Grösse des zugehörigen Maximums des Verlustfaktors $tg \delta_{D\max}$.

Die F-Dispersion bei niederen Frequenzen ist theoretisch schwierig, phänomenologisch aber relativ einfach zu deuten. Die Kontinuumstheorie von MACDONALD⁹⁾ lässt sich bestätigen, wenn

man unter geeigneten Annahmen die experimentell erfassbaren Kriterien herausgreift: der limes der niederfrequenten DK sowie die zu dieser Dispersion gehörige Relaxationszeit sind proportional zur Kristalldicke, während sich andererseits ein geometrieunabhängiger Beitrag zur Leitfähigkeit ergibt, den man gerade als Mass für die Konzentration der Fremdatome verwenden kann. Das Maximum des Verlustfaktors und die zugehörige Frequenz sowie der niederfrequente limes der DK sind deutlich von der Zahl der eingelagerten Fluoratome abhängig, während andererseits die Dispersionsfrequenz viel weniger stark beeinflusst wird als in der D-Dispersion. Die gemessenen Grenzwerte der DK sind sehr hoch und erreichen 10^4 pro cm Kristalldicke. Es ist deshalb klar, dass nur durch sehr detaillierte Untersuchung der Dispersionskurven die Anteile von D- und F-Dispersion separiert werden können.

Bei der Interpretation der Experimente wird die Anordnung der Sauerstoffatome im Gitter und die Verteilung der auf Sauerstoffplätzen eingelagerten Fluoratome stets starr vorausgesetzt. Diese Annahme muss natürlich durch eine eingehende Diskussion der Eigenfehler im Sauerstoffgitter erhärtet werden¹⁴⁾. Aus Messungen über Alterserscheinungen von fluorhaltigen Kristallen über Zeiträume bis zu einem Jahr kann man die Diffusionskonstante von Fluor in Eis abschätzen. Der Zahlenwert stimmt überein mit demjenigen von THÜRKAUF¹⁸⁾ für die Selbstdiffusion der Wassermoleküle im Eis (gemessen mit H_2O^{18} und D_2O) und bestätigt damit die unserem Modell zugrundegelegte Einlagerung der Fluoratome auf Sauerstoffplätzen.

B. Experimentelles.

1. Herstellung der Kristalle.

Die ersten Versuche zur Zucht von Eiskristallen wurden mit Wasser gemacht, das einmal in einer Glasapparatur und ein zweites Mal in Polyäthylen unter Vakuum in die Zuchtgefäße destilliert wurde. Die störendsten Verunreinigungen sind gelöstes CO_2 und gelöster Sauerstoff. Die Verwendung eines dreistufigen Ionenaustauschers mit einem Zusatz von Cr^{++} , der den gelösten Sauerstoff zurückhielt, ergab bessere Resultate. Das Wasser wurde unmittelbar vor dem Ansatz einer Kristallzucht zubereitet und nur in Polyäthylengefäßen transportiert. Es hatte im Mittel bei Zimmertemperatur und 50 Hz eine Leitfähigkeit $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Flussäure HF und Cäsiumfluorid CsF wurden durch fortgesetzte Verdünnung auf die gewünschte Konzentration gebracht. Kontrolltitrationen erfolgten bis zu 10^{-2} -molaren Lösungskonzentrationen.

Für HF und CsF wurde der Bereich von 10^{-7} - bis 10^{-1} -molaren Konzentrationen erfasst. Dies entspricht (optimal) im Eis eingelagerten Zahlen von Fluoratomen zwischen 10^{14} und 10^{20} pro cm^3 . Verwendung anderer Zusätze (HCl , KCl , NaCl , KBr) zeigte keine eindeutige Reproduzierbarkeit der Messungen.

Als Zuchtgefäße dienten Polystyrenrohre von 10 cm Höhe und 2,4 cm Innendurchmesser bei einer Wandstärke von 0,2 bis 0,4 cm. Auf einer dicken Aluminiumplatte konnten stehend gleichzeitig 14 Kristalle gezüchtet werden. Die Rohre wurden unten durch eine Elektrode aus 1 cm dickem Kupfer mit einem ca. 0,01 mm dicken Goldüberzug abgeschlossen. Elektroden ohne Edelmetallüberzug (Aluminium, Messing und reines Kupfer) bewährten sich auf die Dauer der Flussäure gegenüber nicht. Die Elektroden wurden auf der Al-Platte festgeschraubt und sorgten für Wärmeabfuhr nach unten. Auch oben wurden die Röhren durch eine zweite Elektrode praktisch luftdicht verschlossen. Versuche mit einer zusätzlichen Schicht von Paraffinöl zeigten keine besseren Resultate. Das Ganze wurde in einem wärmeisolierenden Gehäuse mit einer elektrischen Heizung in eine Kühltruhe bei ca. -10°C gestellt. Durch langsame Reduktion der Heizleistung wurde der Gefriervorgang von unten nach oben eingeleitet. Als beste Wachstumsgeschwindigkeit erwies sich 1 bis 2 cm pro Tag, was für die ganze Zucht etwa 1 Woche verlangte. Infolge der Volumenvergrößerung quoll dabei ständig etwas Wasser oben weg und Verunreinigungen wurden ausgestossen.

Die Randpartien der fertigen Kristalle wurden durch Erwärmen der Elektroden im Dampfstrahl weggeschmolzen. Alle Hülzen hatten eine kleine axiale Rille für das wegfließende Wasser. Die besten zentralen Partien wurden dann für die Messung verwendet. Dabei musste vermieden werden, dass sich der Kristall während der Vorbereitung von der Hülse löste. Messungen ohne Polystyrenhülse verliefen nicht zufriedenstellend. Zur endgültigen Befestigung der Elektroden wurde der Kristall auf etwa -3°C gebracht und dann die Elektroden selbst mit einer Temperatur von etwa $+1^\circ \text{C}$ aufgeschmolzen. Die Dicke der verwendeten Kristalle variierte von 8 bis 15 mm mit einem Mittel von 12 mm (siehe Fig. 2). Unterhalb 5 mm traten leicht störende Elektrodeneffekte auf, die auch schon von JONA¹⁾ bemerkt worden waren. Für Sonderzwecke wurden Kristalle von 1 bis 35 mm Dicke hergestellt.

Die Kontrolle im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Polaroidscheiben ergab, dass im Mittel 30% Einkristalle, im übrigen Polykristalle entstanden, die aus drei bis fünf Kristalliten

von etwa 1 cm^3 zusammengesetzt waren. Die homogene Verteilung der eingelagerten Fremdatome wurde an Stichproben durch Wiederholung der Messungen unter fortgesetzter Reduktion der Kristalldicke (Abschmelzen) kontrolliert. Die zentralen Partien zeigten dabei Variationen der Messergebnisse von 3 bis 6%.

2. Apparatur.

In Weiterentwicklung der von JONA¹⁾ skizzierten Schaltung wurde die in Fig. 1 gezeigte Brücke mit Kapazitäten in allen vier Zweigen gebaut. Der Kristall wird gemäss dem in Fig. 2 gezeichneten Ersatzbild aufgefasst als Kapazität mit parallel geschaltetem Ohmschen Leitwert,

$$i\omega\epsilon_0\epsilon^*\frac{F}{l} = i\omega\epsilon_0\epsilon'\frac{F}{l} + \sigma\frac{F}{l} \quad (2.1)$$

was den Imaginärteil der komplexen DK mit einer Leitfähigkeit verknüpft, entsprechend Abschnitt I. 1,

$$\sigma(\omega) = \epsilon_0\omega\epsilon''(\omega) \quad (2.2)$$

Dieser Ohmsche Leitwert kann in der Brücke durch einen Widerstand im 4. Zweig kompensiert werden. Die Messung erfolgt durch vollständige Substitution eines RC-Parallelgliedes aus Glimmerkondensatoren und induktionsfreien Radiowiderständen und Potentiometern in die für den Kristall abgegliche Brücke. Die Kapazität C_X ergibt sich als Differenz der Einstellungen des Präzisionsdrehkondensators C_E . Der Leitwert wird durch den Parallelwiderstand R_P ersetzt und R_P nachher mit Gleichstrom gemessen. Der Drehkondensator ergibt über einen spielfreien Antrieb mit Nonius 5000 Skalenteile für 250 pF. Bei einer mittleren Leerkapazität von 0,4 pF für die Kristallhülsen kann so eine DK bis $600 \pm 0,125$ gemessen werden. Parallele Glimmerkondensatoren im 4. Zweig und entsprechende Substitutionskapazitäten gestatten die Messung der DK bis 50000. Die Leitfähigkeit der Kristalle wird erfasst zwischen 10^{-10} und $10^{-4} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Ein kontinuierlich variabler Frequenzgenerator überstrich den Bereich von 20 Hertz bis 250 kHz. Ein stufenweise regelbarer RC-Generator lieferte Frequenzen zwischen 0,7 und 20 Hz. Ferner diente ein LC-Generator für Kontrollmessungen bei 2 MHz.

Zwischen Frequenzgenerator und Brückeneingang wurde für Frequenzen oberhalb 10 kHz ein auf einen Ferritkern gewickelter Übertrager geschaltet. Zwischen 10 kHz und 100 Hz diente ein Übertrager von Siemens. Für Frequenzen unterhalb 100 Hz (Zen-

tralwert 10 Hz) wurde ein besonderer Übertrager auf einen Bandring gewickelt. Er wies genügend grosse Impedanz auf für die Verwendung bei sehr kleinen Frequenzen und arbeitete bis 0,7 Hz verzerrungsfrei.

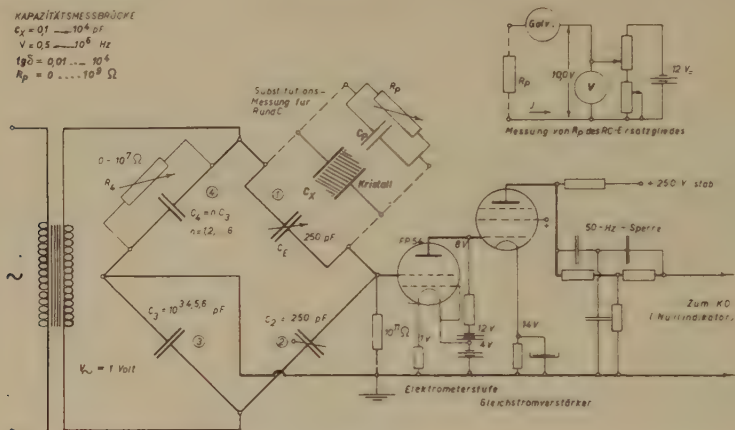


Fig. 1.

Kapazitätsmessbrücke mit Elektrometerstufe und Gleichstromverstärker.

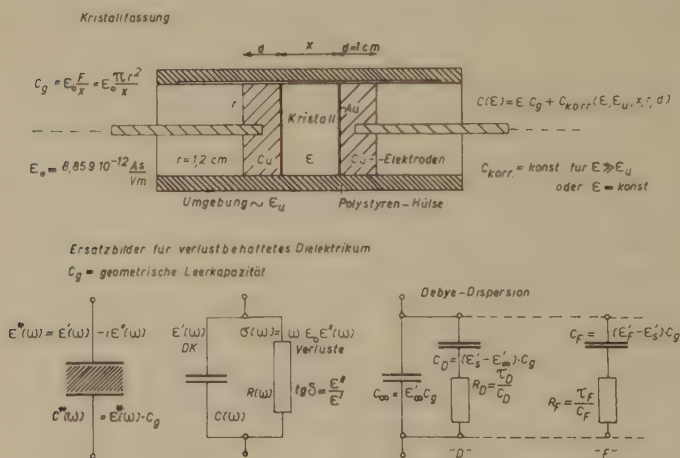


Fig. 2.

Kristallfassung. Ersatzbilder für verlustbehaftetes Dielektrikum.

Die tiefen, zur Messung verwendeten Frequenzen verursachten eine hohe Ausgangsimpedanz der Brücke und stellten hohe Anforderungen an die Isolation. Die hohe Ausgangsimpedanz wurde durch eine angeschaltete Elektrometerstufe (FP 54) mit einem Gitterwiderstand von 10^{11} Ohm berücksichtigt, was theoretisch bei

1 Hz noch gestattete, die DK auf ± 1 zu messen. Im Anschluss an die Elektrometerstufe, die auf eine Verstärkung von 0,7 eingestellt wurde, folgte ein Gleichstromverstärker mit einer steilen Pentode, dessen Ausgang über eine 50-Hz-Sperre (Doppel-T) auf einen Kathodenstrahloszillographen mit Gleichstromverstärker als Nullindikator gegeben wurde. Mit 0,1 V Eingangsspannung für Vollaussteuerung gestattete er für den Brückenausgang eine Empfindlichkeit von 1 mVolt bei 2% Rauschpegel.

Im Gehäuse eines Kühlschranks wurde der jochförmige Verdampferraum eines kommerziellen Kälteaggregates als Messraum von $15 \times 15 \times 25$ cm hergerichtet. Er konnte gleichzeitig 5 Kristalle aufnehmen. Zur Wärmeisolation diente Schaumpolystyren. Die Messleitungen wurden in konzentrischen Leitungen aus Messingrohr und Neusilberstäben eingeführt und durch Polystyrenzapfen isoliert.

Die Temperatur im Messraum wurde durch ein Widerstandsthermometer gemessen, das über ein Kreuzspulinstrument mit Quecksilberwippen den Kompressor und einen Ventilator zur Motorenkühlung schaltete. Das Aggregat war ursprünglich für Luftkühlung gebaut. Eine zusätzlich angebrachte Wasserkühlung für die warme Seite des Kreislaufes gestattete die Erniedrigung der Minimaltemperatur im Messraum auf -40° C. Das Kreuzspulinstrument sprach auf Temperaturintervalle von $\pm 0,1^\circ$ C am Thermometer an. Die Temperatur im Messraum wurde auch durch Oberflächenthermoelemente an den Kristallen kontrolliert. Innerhalb der Messgenauigkeit war die Temperatur an allen 5 Kristallen stets gleich und über lange Zeit war die Schwankung nie grösser als $\pm 0,1^\circ$ C. Eine am Kreuzspulinstrument eingestellte Temperatur wurde ohne Wartung während Monaten eingehalten.

3. Messmethode.

Die komplexe DK eines Eiskristalles ist abhängig von der Frequenz ω und der Grösse der Feldstärke F , von der Temperatur T , der Zahl n_i von Gitterfehlern und Fremdatomen verschiedenen Charakters i , der Geometrie (Kristalldicke l), der kristallographischen Orientierung, der Vorgeschichte der Kristallherstellung und dem Alter t , eventuellen mechanischen Spannungen, überlagertem Gleichfeld usw.,

$$\varepsilon^* = \varepsilon^*(\omega, T, F, n_i, l, \dots, t, \dots) \quad (3.1)$$

Bei reinen Kristallen, wo nur thermische Fehlordnung existiert, bleiben gemäss der gittertheoretischen Deutung der Dispersion

der DK nur die Frequenz ω und die Temperatur T übrig, wobei dem hexagonalen Kristallsystem entsprechend eine kleine Anisotropie besteht,

$$\varepsilon_{\text{Rein}}^* = \varepsilon^*(\omega, T) \quad (3.2)$$

Im Frequenzbereich von 0,7 Hz bis 250 kHz wurden pro Dekade an 6 bis 13 logarithmisch etwa äquidistanten Punkten für vier ausgewählte Temperaturen von -3 , -10 , -27 und -36°C Messungen von ε^* gemacht. Ausschliessliche Verwendung von Einkristallen erübrigt sich wegen der geringen Anisotropie.

Für Kristalle mit eingelagerten Fremdatomen wurden sämtliche im I. Teil erwähnten Kriterien untersucht. Daneben wurde noch berücksichtigt, dass die Zeit eine wichtige Rolle spielt, denn die Wachstumsgeschwindigkeit beeinflusst die Zahl der eingelagerten Fremdatome. Die Zeit, während der die Temperatur vor einer Messung stabilisiert wird und die Geschwindigkeit der Temperaturänderung (vor allem beim Abkühlen), bestimmen die Zahl der wirksamen Gitterfehler. Über lange Zeiten hinweg treten Alterungseffekte auf.

Um Einflüsse zu grosser Feldstärken oder Joule'scher Wärme im Kristall zu vermeiden, wurde stets mit einem Feld von 1 Volt/cm gearbeitet. Um reproduzierbare Resultate zu erhalten, mussten die Kristalle vor einer Messung bis zu 40 Stunden auf konstanter Temperatur gehalten werden. Dadurch wurden Messungen mit laufender Temperatur verunmöglicht. Als Lagerungstemperatur wurde -10°C gewählt. Alterungseffekte wurden deshalb ebenfalls bei dieser Temperatur gemessen.

Bei der DK-Bestimmung des den Plattenkondensator bildenden Kristalls müssen Randeffekte korrigiert werden. Schliesst man die DK an den Wert $\varepsilon_\infty' = 3,18$ bei hohen Frequenzen an^{2) 3)}, so fallen alle additiven Randeffekte weg. Nicht additiv sind sie nur für DK-Werte < 20 . Dafür wurden Korrekturtabellen angefertigt.

Der Frequenzgang der Messbrücke selber war sehr gering. Für sehr hohe Frequenzen wurden empirische Korrekturen für $C(\omega)$ und $R(\omega)$ ermittelt. Die Verwendung der in Fig. 2 rechts unten gezeigten Analogieschaltung für eine Debye-Dispersion wurde ebenfalls ausprobiert, konnte aber nur für qualitative Vergleiche verwendet werden, da gerade die für die Debye-Dispersion wichtigen Gebiete hoher und tiefer Frequenzen durch den Frequenzgang der Brücke verfälscht wurden. Alle Parameter wurden deshalb aus der direkten Messung von DK-Realteil $\varepsilon'(\omega)$ und Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ berechnet.

C. Ergebnisse.

4. Fast reine Kristalle.

Frequenz als Variable. In Fig. 3, 4, 5 sind ϵ' , σ und $\operatorname{tg} \delta$ als Funktionen der Frequenz ν bei einer Temperatur von -10°C für verschiedene Eiskristalle gezeigt. Die Nummern der Kurven gehören in allen Diagrammen zum gleichen Kristall. Verfolgt man die Kurven mit absteigender Frequenz, so befolgen alle Proben bei hohen Frequenzen eine Debye-Dispersion ⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾. Bei genügend tiefen Frequenzen zeigen die verschiedenen Kristalle aber ein etwas verschiedenes Verhalten:

a) Der Realteil der DK ϵ' in Fig. 3 mündet nicht auf dem Wert von $\epsilon'_S \approx 100$ horizontal aus, sondern steigt neuerdings an. Beim Kristall 1 setzt dieser Anstieg bei 10 Hz ein und die Kurve erreicht bei 1 Hz die Höhe von etwa $\epsilon' \approx 200$. Beim Kristall 5 erfolgt die Abweichung bereits bei 10^4 Hz und die Kurve steigt bis gegen $\epsilon' \approx 10000$ bei 1 Hz. Gleichzeitig erkennt man, dass der hochfrequente Ast sich nach einer Debye-Dispersionskurve auf einen Wert $\epsilon'_S < 100$ extrapolieren lässt.

b) Fig. 4 zeigt eine offensichtliche Korrelation zwischen der Abweichung von ϵ' und der Höhe des ungefähr horizontalen Plateaus, über das $\sigma(\nu)$ bei Frequenzen unterhalb 100 Hz verläuft. Die Höhe σ_F dieses Plateaus kann als Mass für die Verunreinigung des Kristalls angesehen werden, denn es liegt für alle Proben bei

$$\sigma_F = \sigma_\infty - \sigma_D = \sigma_\infty - 2\pi \nu_D \epsilon_0 (\epsilon'_S - \epsilon'_\infty) \quad (4.1)$$

gemäss den Überlegungen in Abschnitt I. 2.

Der neuerliche Abfall von $\sigma(\nu)$ bei noch tieferen Frequenzen zeigt, dass es sich bei σ_F nicht um eine Gleichstromleitfähigkeit, sondern um die „hochfrequente“ Grenze einer Dispersion mit sehr kleiner Dispersionsfrequenz handelt.

c) Der Verlustfaktor in Fig. 5 durchläuft auf der niederfrequenten Seite der Debye-Dispersion ein Minimum und steigt wieder an gemäss Abschnitt I.2 und I.3. Das zweite Maximum, das zur niederfrequenten Dispersion gehört, ist bei den Kristallen 1 und 2 angedeutet, bei 3, 4 und 5 wird es durchlaufen. Es verschiebt sich mit steigender Nummer zu höheren Frequenzen und wird etwas höher. Aus dem Minimum $\operatorname{tg} \delta_{\min}$ kann auf σ_F geschlossen werden mit der Gleichung (I.2.3). Dieser Wert stimmt überein mit dem Plateau von $\sigma(\nu)$. Aus dem niederfrequenten Maximum $\operatorname{tg} \delta_{F, \max}$

kann man die obere Grenze des Realteiles der DK, ε'_F , nach (I.3.3) berechnen und erhält für $\varepsilon'_F \gg \varepsilon'_S$

$$\varepsilon'_F \approx 4 \varepsilon'_S \operatorname{tg}^2 \delta_{F, \max} \quad (4.2)$$

Für Kristall 1 wird $\varepsilon'_F \approx 2000$, von wo es ansteigt bis $\varepsilon'_F \approx 20000$ für Kristall 5.

σ_F als Variable. Anstelle der unbekannten Zahl N_F eingelagerter Fremdatome wird σ_F in Fig. 6 als Abszisse verwendet. Es zeigt sich

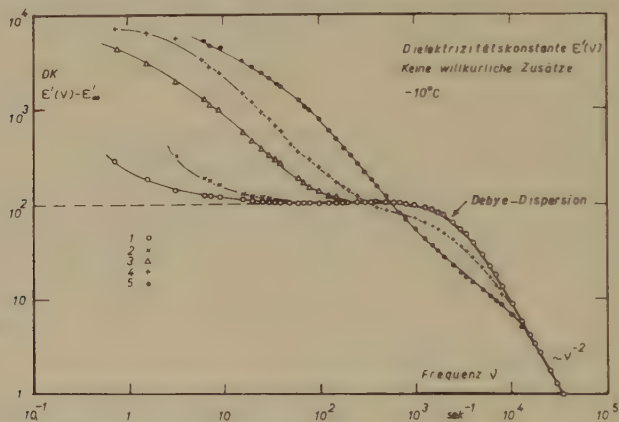


Fig. 3.

Dispersion der Dielektrizitätskonstante fast reiner Kristalle bei -10°C .

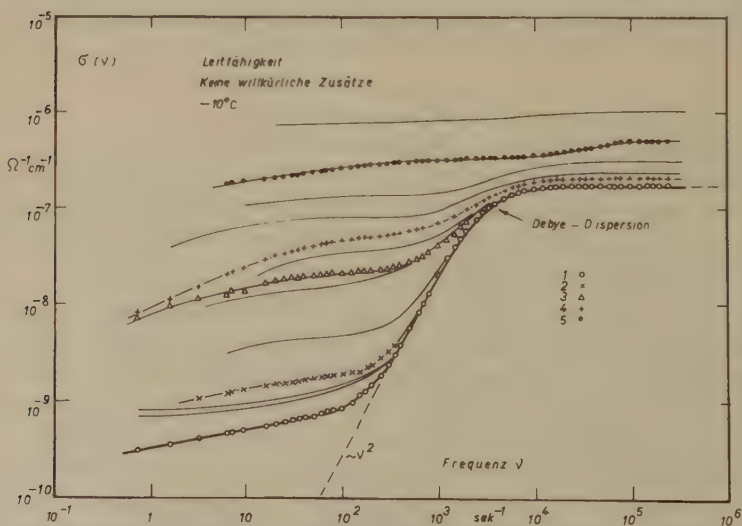


Fig. 4.

Leitfähigkeit fast reiner Kristalle bei -10°C als Funktion der Frequenz.

für $\sigma_F \lesssim 5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \approx \frac{1}{3} \sigma_D$ ein eindeutig reproduzierbarer Zusammenhang mit der DK ϵ' . Die Zahlen am oberen Bildrand entsprechen den Kristallen der vorangegangenen Beispiele. Ober-

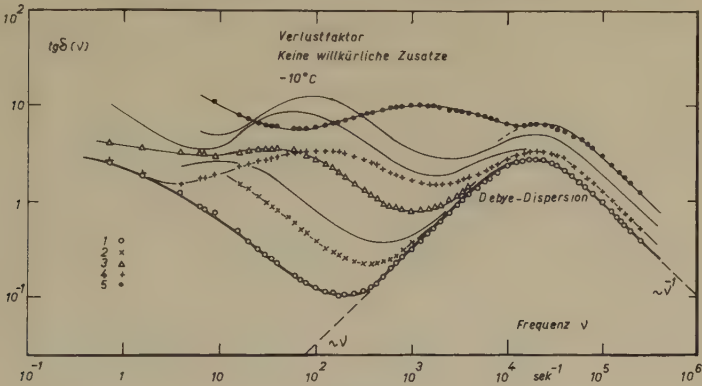


Fig. 5.
Dispersion des Verlustfaktors fast reiner Kristalle bei -10° C .

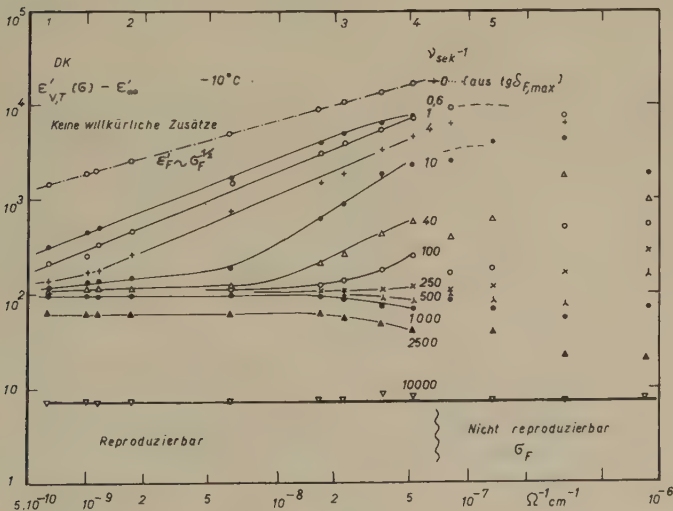


Fig. 6.
Dielektrizitätskonstante bei -10° C in Abhängigkeit von der durch die unvermeidlichen Fremdatome im Gitter verursachten Leitfähigkeit σ_F .

halb dieser Grenzleitfähigkeit geht der Zusammenhang verloren. Die untere Grenze ist durch die erreichbare Reinheit des Kristalls gegeben. Offensichtlich ist im reproduzierbaren Bereich nur eine

optimal wirksame Sorte von Fremdatomen vorhanden, die bei der Herstellung der Kristalle besonders im Einbau begünstigt wurde.

Für $\nu < 4$ Hz verläuft die DK recht genau proportional zu σ_F . Je nach dem σ_F zugrunde liegenden Mechanismus bedeutet dies Proportionalität zu N_F oder zu $|N_F|$. Bei anderen Temperaturen ergibt sich dasselbe Bild mit verschobener Abszisse. Die aus $\text{tg } \delta_{F, \max}$ ermittelten Werte von ϵ'_F steigen im reproduzierbaren Bereich von σ_F , der zwei Dekaden umfasst, auf das Zehnfache und bestätigen damit die Forderung der Raumladungstheorie, die $\epsilon'_F \sim \sqrt{\sigma_F}$ verlangt (in Fig. 6 gestrichelt eingetragen). Die bei der tiefsten eingezeichneten Frequenz von 0,6 Hz gemessenen Werte von ϵ' liegen aber für reinste Kristalle noch weit unterhalb dem niederfrequenten Grenzwert ϵ'_F — was aus Fig. 3 sofort ersichtlich ist. Die Frage der Geometrieabhängigkeit von ϵ'_F konnte nicht vollständig geklärt werden. Verkleinert man einen gegebenen grossen Kristall in wiederholten Schritten, so zeigt sich eine gleichsinnige Abnahme von ϵ'_F . Die Proportionalität mit der Kristalldicke l ist aber bei diesen fast reinen Eisproben nicht gesichert.

Die Existenz einer zweiten Dispersion der DK bei Dispersionsfrequenzen unterhalb 10 Hz ist bewiesen. Sie bestätigt qualitativ die Raumladungstheorie von MACDONALD⁹⁾. Die Dispersionsfrequenz ν_F und der niederfrequente Grenzwert der DK, ϵ'_F , steigen mit zunehmendem σ_F an und σ_F ist selber ein Mass für die Zahl der eingelagerten Fremdatome. Natur und Konzentration der Fremdatome sind unbekannt, doch ist im reproduzierbaren Bereich damit zu rechnen, dass nur eine Art bevorzugt eingelagert wird. Dafür kommen O_2 oder CO_2 (unter Verzerrung seiner gestreckten Molekülstruktur) am ehesten in Frage. Ferner ist zu erkennen, dass der zur normalen Dispersion gehörende Wert der „statischen“ DK ϵ'_S bei hohem σ_F abfällt.

Temperaturabhängigkeit. Die normale Debyedispersion verschiebt sich mit abnehmender Temperatur zu tieferen Frequenzen (bei -3°C ist $\nu_D = 6000$ Hz, bei -36°C ist $\nu_D = 170$ Hz), wobei $\epsilon'_S(T)$ schwach ansteigt um etwa 0,5 pro Grad. Für die Relaxationszeit gilt das in Abschnitt I.5 vorweggenommene Exponentialgesetz mit der Aktivierungsenergie $E_\tau = 0,575 \pm 0,002$ eV in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten.

Die Abnahme von σ_F mit sinkender Temperatur konnte bei den fast reinen Kristallen nicht befriedigend festgestellt werden. Dies gelingt erst bei Fluoreinlagerung. Wenn man aber stets σ_F als Abszisse verwendet anstelle der Zahl N_F der Fremdatome, zeigen die Parameter der niederfrequenten Dispersion nur eine schwache

Temperaturabhängigkeit, die im Mittel aller untersuchten Kristalle nicht über die Messgenauigkeit hinaus geht. Mit sinkender Temperatur erniedrigt sich die Debye-Dispersionsfrequenz stärker als diejenige der Raumladung. Deshalb verschmälert sich das Frequenzintervall, in welchem ϵ' auf dem Wert von ϵ'_s verläuft.

5. Einlagerung von HF und CsF.

Nach Abschnitt I.6 liefert die Einlagerung von Fluorwasserstoff HF die theoretisch übersichtlichste Möglichkeit zur willkürlichen Beeinflussung der dielektrischen Eigenschaften. Die Voraussetzungen zur Einlagerung von Fluoratomten auf Sauerstoffplätzen sind günstig. Um den Einbau zu bestätigen, wurden alle mit HF-Einlagerung gemachten Versuche mit CsF wiederholt. Die Resultate sind identisch. Das bedeutet, dass das grosse Cs-Atom nicht ins Eisgitter eingebaut wird. Auch Untersuchungen von BRILL¹¹⁾ zeigten anhand von p_H -Messungen, dass beim Einfrieren einer CsF-Lösung nur HF in die feste Phase übergeht, während die flüssige Lösung durch CsOH zusehends basischer wird. TRUBY¹²⁾ stellte fest, dass die im Elektronenmikroskop gefundene Mikrostruktur bei CsF-Einlagerung in Konzentrationen von mehr als 10^{-3} molar verschwindet.

Bei einer Einlagerung von $N_F \approx 10^{19}$ Fluoratomten pro cm^3 erhält man gerade noch klare Kristalle. Für $N_F \lesssim 5 \cdot 10^{15}$ pro cm^3 wird das dielektrische Verhalten statistisch und geht über in das Verhalten fast reiner Kristalle mit vorwiegend thermischen Gitterfehlern in der gleichen Grössenordnung.

Zahl N_F der Gitterfehler. Die direkte Bestimmung von N_F ist sehr ungenau. Die Konzentration ist meistens zu gering, um bei einer nachträglichen Titration der aufgeschmolzenen Kristalle erfasst zu werden. Wie Fig. 7 zeigt, besteht aber ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der vorgelegten Lösungskonzentration und der Fehlordnungs-Leitfähigkeit σ_F , die schon bei reinen Kristallen benützt wurde. Auch bei Fluoreinlagerung kann σ_F aus dem horizontalen Verlauf von $\sigma(\nu)$ bei mittleren Frequenzen, als Differenz $\sigma_F = \sigma_\infty - \sigma_D$ und bei geringen Einlagerungen aus dem Minimum von $\text{tg } \delta$ bestimmt werden (vgl. Fig. 4 und 5). Innerhalb einer Kristallzucht, die unter den gleichen Bedingungen entstand, verläuft σ entsprechend den Überlegungen von Abschnitt I.6. Es ist bei fester Temperatur proportional zu $\sqrt{N_F}$ und bei festem N_F ist die Temperaturabhängigkeit exponentiell mit einer Aktivierungsenergie E_{σ_F} , die im Mittel 0,338 eV bei Kristallen aus HF-Lösungen und 0,294 eV bei vorgelegten CsF-Lösungen ergab. Der geringe Unterschied ist ein

neuer Hinweis darauf, dass nur Fluor eingelagert wird, was die Berechnung eines gewogenen Mittelwertes $E_{\sigma F} = 0,32 \pm 0,01$ eV gestattet*). Der mittlere Fehler der Werte $E_{\sigma F}$ beträgt nur 0,005 bzw. 0,007 eV. Für das gewogene Mittel wurden noch systematische Fehler wegen des beschränkten Temperaturintervalles berücksichtigt. Ferner lässt sich qualitativ erkennen, dass mit steigender Konzen-

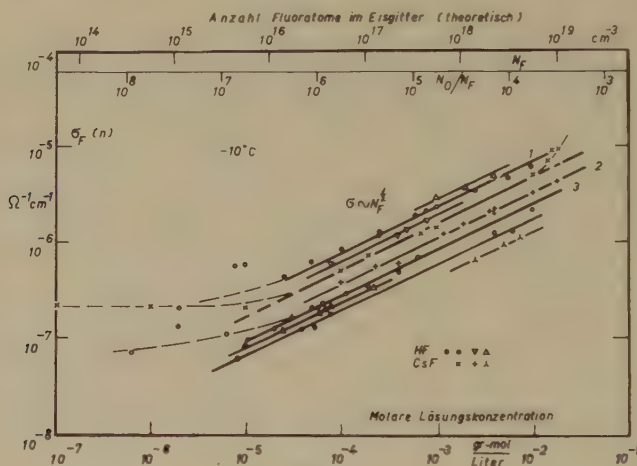


Fig. 7

Leitfähigkeit σ_F in Funktion der Fluorkonzentration N_F der vorgelegten Lösung bei -10°C .

tration $E_{\sigma F}$ zunächst sehr rasch von einem (minimal festgestellten) Wert um 0,25 eV gegen 0,32 eV ansteigt und nachher horizontal verläuft. Der höchste gemessene Wert ist 0,34 eV.

Durch die Wachstumsbedingungen wird die Zahl der eingelagerten Fremdatome stark beeinflusst^{10) 20)}. In der Regel begünstigt rasches Wachstum die Einlagerung, dafür wird dann die Verteilung weniger homogen. Auf der Geraden 1 in Fig. 7 zeigte eine nachträgliche Mikrotitration der aufgeschmolzenen Kristalle einen Fluorgehalt, der innerhalb 10% der Vorlage entsprach**). Die Geraden 2 für CsF- und 3 für HF-Vorlage geben die am besten reproduzierbaren Zuchtbedingungen wieder. Für sie gilt innerhalb

*) $E_{\sigma F}$ stimmt überein mit dem von JACCARD¹³⁾ für die Gleichstrom-Ionenleitung an reinem Eis gemessenen Wert der Aktivierungsenergie $E_{\sigma \text{ion}} = 0,325 \pm 0,005$ eV. Wegen der Verwendung von HF-haltigen „Sandwich“-Elektroden sind bei diesen Messungen ebenfalls die in Abschnitt I.6 diskutierten Gitterfehler (Leerstellen und H_3O^+ -Ionen) vorhanden.

**) Für die Durchführung dieser Mikrotitration bin ich Prof. Dr. O. GÜBELI zu Dank verpflichtet.

eines Faktors 2 als Schranke bei -10°C [σ_F in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, N_F pro cm^3]

$$\sigma_F = 1,6 \cdot 10^{-15} \sqrt{N_F} \quad (5.1)$$

In den folgenden logarithmischen Diagrammen (Fig. 11–14 und 17–19) wird als Abszisse $2 \cdot \log \sigma_F$ verwendet, so dass eine Gerade mit 45° Steigung Proportionalität zu N_F bedeutet.

Dispersion der Kenngrößen. In Fig. 8, 9, 10 ist die Frequenzabhängigkeit von ε' und $\text{tg } \delta$ bei -10°C für Kristalle aus HF- und CsF-Lösungen gezeigt. Die Kurvennummern entsprechen wiederum zunehmender Konzentration.

a) Auf den Kurven 1 für ε' in Fig. 8 und 9 ist mit absteigender Frequenz eine hochfrequente Debyedispersion erkenntlich. Bei tieferen Frequenzen steigt ε' stark über den Wert ε'_S hinaus. Die

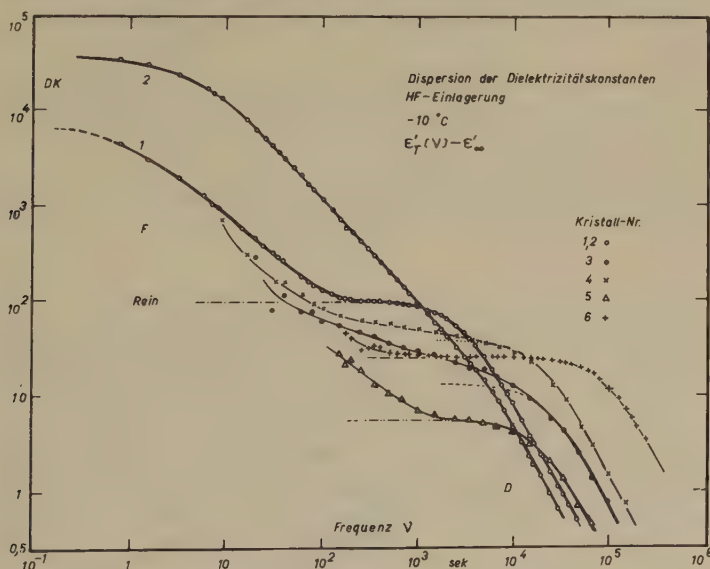


Fig. 8.

Dispersion der DK bei -10°C für verschiedene Konzentrationen der vorgelegten HF-Lösung.

Kurven 2 lassen die normale „D“-Dispersion nicht mehr erkennen. Sie entsprechen den höchsten bei tiefen Frequenzen erreichten DK-Werten von $\varepsilon' \approx 40000$ bei 1 Hz. Auf den Kurven 3 bis 6 ist die „D“-Dispersion wieder deutlich. Die Dispersionsfrequenz ν_D verschiebt sich mit zunehmender Konzentration nach höheren Frequenzen. Das Plateau $\Delta \varepsilon'_D = \varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty$ bleibt dabei immer unterhalb 100. Die niederfrequente „F“-Dispersion ist nur noch in ihrem Beginn erfasst.

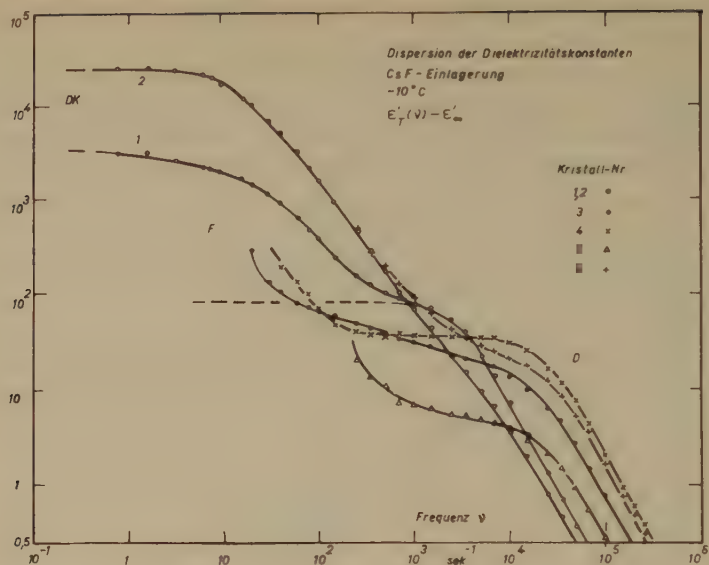


Fig. 9.

Dispersion der DK bei -10°C für verschiedene Konzentrationen der vorgelegten CsF-Lösung.

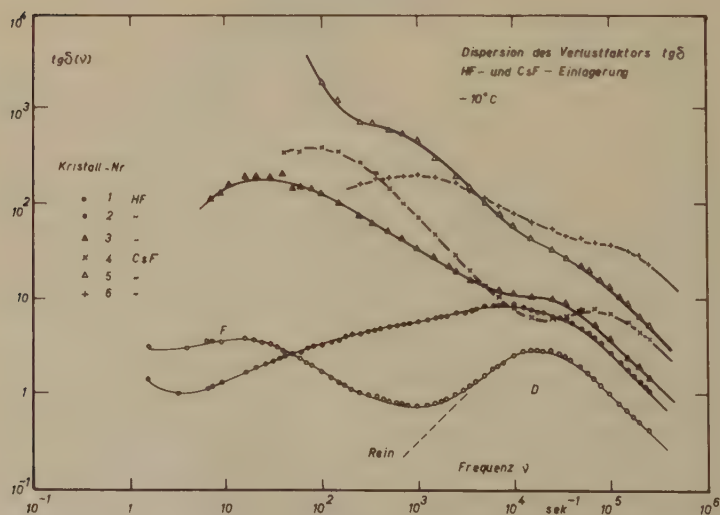


Fig. 10.

Dispersion des Verlustfaktors bei -10°C für fluorhaltige Kristalle aus HF- und CsF-Lösungen.

b) In Fig. 10 ist der Verlauf von $\operatorname{tg} \delta(\nu)$ für die gleichen Beispiele gezeichnet. Die Kurven 1 bis 3 gehören zu den gleich numerierten Kristallen von Fig. 8, die Kurven 4 bis 6 zu Fig. 9. Die Maxima, die zu den zwei Dispersionsgebieten gehören, sind in allen Kurven zu erkennen. Sie verschieben sich mit zunehmender Konzentration auf der Frequenzachse und werden höher. Vor allem das zur „F“-Dispersion gehörende Maximum zeigt grosse Änderungen.

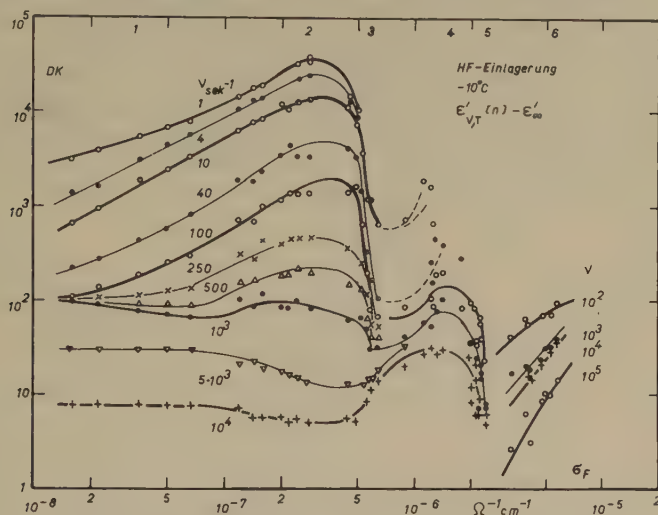


Fig. 11.

DK in Fkt. der Fluorkonzentration für Kristalle aus HF-Lösungen bei -100°C .
Leitfähigkeit σ_F an Stelle von N_F als Abszisse.

Bei Messungen bei anderen Temperaturen bleibt der Charakter der Kurven erhalten. Der D-Teil verschiebt sich mit abnehmender Temperatur zu tieferen Frequenzen. Der F-Teil verschiebt sich in gleichem Sinne, aber weniger stark.

Zahl N_F der Fluoratome als Variable. Der Verlauf von ϵ' als Funktion von N_F ist in Fig. 11 und 12 für -100°C gezeigt. Als Abszisse wird σ_F verwendet. Sie entspricht dem Konzentrationsintervall $10^{14} < N_F < 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Die Nummern am oberen Bildrand sind die Abszissen der in Fig. 8 und 9 gezeigten Beispiele. Die Kurven für HF- und CsF-Vorlage verlaufen analog. Mit zunehmender Konzentration steigt ϵ' für genügend tiefe Frequenzen etwa proportional zu $\sigma_F \sim \sqrt{N_F}$ gegen ein Maximum. Rechts davon fällt es steil ab in ein tiefes erstes Minimum. Über ein zweites DK-Maximum wird ein zweites noch tieferes Minimum erreicht. In diesem Bereich ist ein geringer Unterschied der experimentellen

Resultate zwischen Fig. 11 und 12 zu erkennen. Er hat aber keine prinzipielle Bedeutung. Für die allerhöchsten Konzentrationen steigt ε' neuerdings an, doch setzt die obere Grenze sinnvoller Einlagerungskonzentrationen den Experimenten eine natürliche Grenze.

Die oberste Kurve für $\nu = 1$ Hz erreicht im ersten Maximum etwa $\varepsilon' \approx 40000$. Rechts vom ersten DK-Maximum werden die ε' -Werte der hohen Leitfähigkeit wegen nicht mehr messbar bei zu kleinen Frequenzen. Die erste durchlaufende Kurve ist für $\nu = 100$ Hz möglich. Sie verläuft über die Extrema (100), 4800, 65, 200, 20. Für reines Eis sollte die Kurve bei 1000 Hz noch auf der Höhe von $\varepsilon'_S \approx 100$ verlaufen. Statt dessen weist sie die Extrema 100, 30,

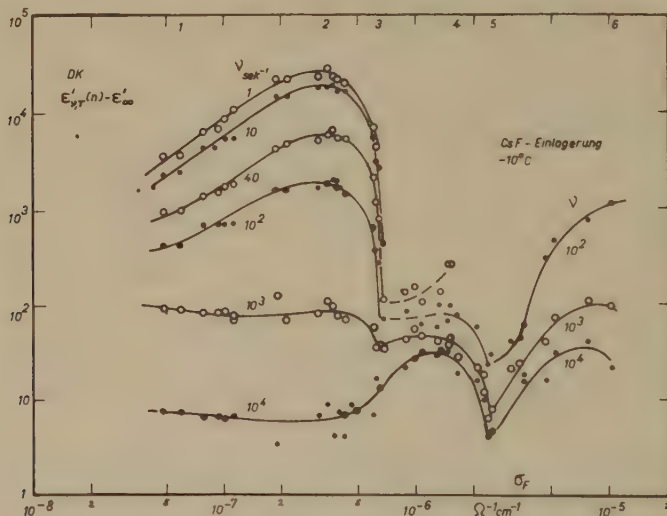


Fig. 12.

DK in Fkt. der Fluorkonzentration für Kristalle aus CsF-Lösungen bei -10°C .

90, 8 auf. Der Konzentrationsunterschied der beiden Minima ist $\Delta \log \sigma_F = 0,6$, entsprechend einem Faktor 4 für σ_F und einem Faktor 16 für die eingelagerte Anzahl Fluoratome.

Für höhere Frequenzen wird der Einfluss von N_F auf die DK abgeschwächt. Bei 10^4 Hz verläuft die Kurve schon sehr flach durch das erste Maximum. Die Kurven für $\nu \lesssim 1000$ Hz gehören zur F-Dispersion, für $\nu \gtrsim 1000$ Hz gehören sie zur D-Dispersion.

In Fig. 13 und 14 ist der gleiche Sachverhalt für die Temperaturen -3°C und -36°C gezeigt. Bei -3°C ist keine Änderung festzustellen. Bei -36°C wird das erste Minimum verflacht und

für $\nu > 500$ Hz nicht mehr durchlaufen. Das ganze Bild ist um die Temperaturabhängigkeit von σ_F auf der Abszisse verschoben.

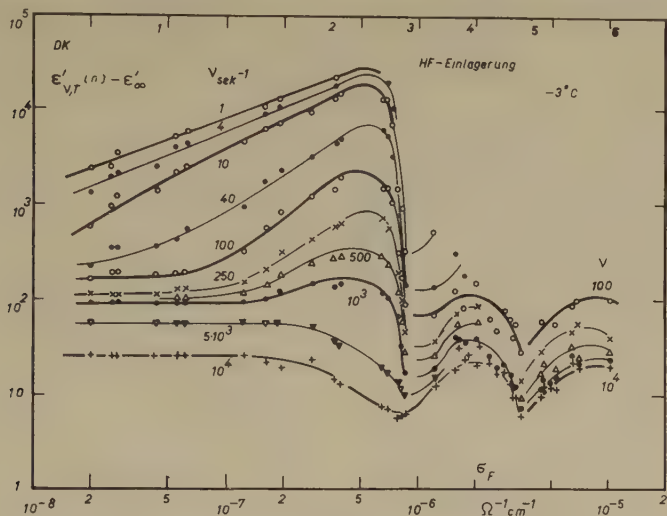


Fig. 13.

DK in Fkt. der Fluorkonzentration bei -3°C .

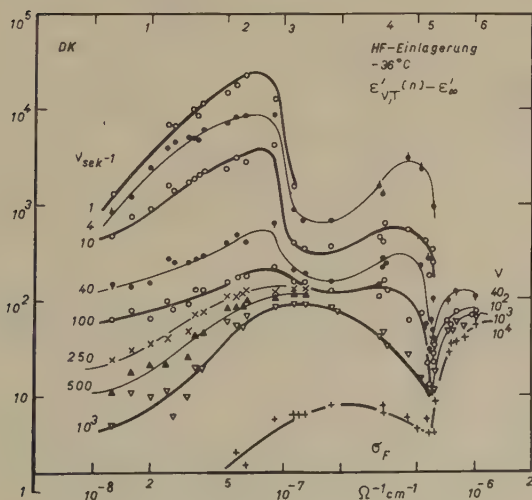


Fig. 14.

DK in Fkt. der Fluorkonzentration bei -36°C .

Alterungseffekte. Ein Kristall mit hoher niederfrequenter DK altert über lange Zeit. Die Dispersionskurve $\epsilon'(\nu)$ wird bei Kristallen, deren Konzentration unterhalb dem Wert für das erste

DK-Maximum liegt, im Laufe der Zeit im niederfrequenten Gebiet flacher. Fig. 15 zeigt dies für einen dünnen Kristall ($l = 1,4$ mm). Er zeigte nach einem halben Jahr eine DK-Dispersion, die nur noch unbedeutend vom Verlauf bei einem reinen Kristall abwich. Nach einem Jahr war der Verlauf wie beim besten gezüchteten reinen Kristall.

Der Verlustfaktor $\operatorname{tg} \delta(\nu)$ seinerseits ging zuerst im Mittelteil und dann zu beiden Seiten in die Kurve reiner Kristalle über. Dies entsprach dem vollständigen Verschwinden aller im Kristall ursprünglich vorhandenen Fluoratome.

Ein Kristall gleicher Konzentration, aber 20-facher Dicke dagegen zeigte nur einen unbedeutenden Abfall der niederfrequenten DK über den gleichen Zeitraum, wie Fig. 16 zeigt. Auch $\operatorname{tg} \delta$ weist

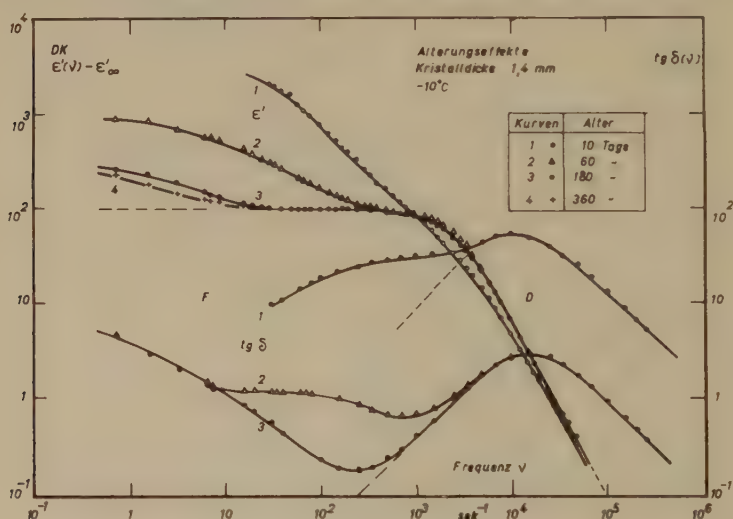


Fig. 15.

Alterungseffekte an einem dünnen fluorhaltigen Kristall.
Dispersion von DK und Verlustwinkel bei -10°C .

nur unbedeutende Änderungen auf. Daraus kann man schliessen, dass eine den Elektrodenoberflächen proportionale Menge von Fluor wahrscheinlich infolge Diffusion durch die Goldschuttschicht adsorbiert werden kann. 100%iger Fluorverlust des kleinen Kristalles entspricht dann einem 5%-igen Verlust beim 20-mal dickeren Kristall in Übereinstimmung mit den Messergebnissen der DK-Abnahme. In beiden Fällen war Fluorverlust in die Umgebung ausgeschlossen. Daraus schätzt man die Diffusionskonstante für Fluoratome in Eis bei -10°C zu $D_F \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sek}$ ab.

Der Dispersion zugeordnet änderte sich auch die Leitfähigkeit $\sigma(\nu)$ beim dünnen Kristall stark. Weil das vorerst hohe σ_F verschwand, schmiegte sich $\sigma(\nu)$ zuerst im Mittelteil und dann vollständig dem Verlauf der Dispersionskurve reiner Kristalle an. Beim dickeren Kristall änderte sich $\sigma(\nu)$ nur unbedeutend.

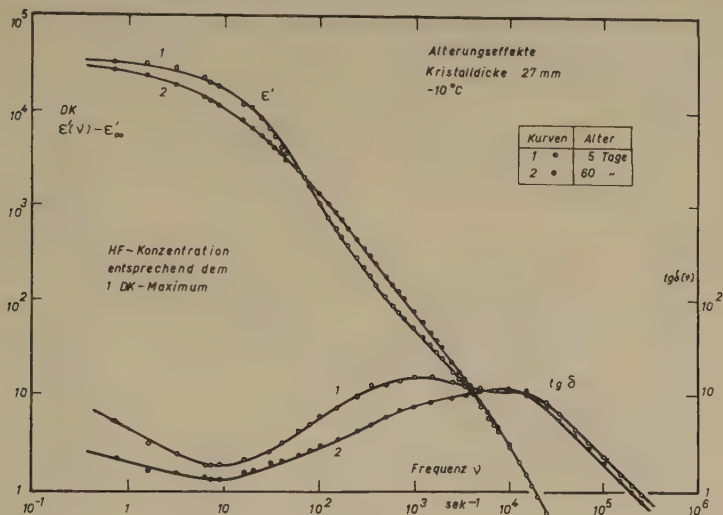


Fig. 16.

Alterungseffekte an einem dicken Kristall.

Dispersion von DK und Verlustfaktor bei -10°C .

Gleiche Versuche mit höher konzentrierten Kristallen zeigten geringe Änderungen im dielektrischen Verhalten in Übereinstimmung mit dem dann prozentual geringen Fluorverlust. Dort wirkten sich die Änderungen im D-Teil aus.

6. Parameter der (hochfrequenten) D-Dispersion.

Wenn man ϵ' mit abnehmender Frequenz verfolgt, so verläuft es in allen Fällen nach einer Debyedisersion. Man kann daraus $\Delta\epsilon'_D = \epsilon'_S - \epsilon'_\infty$ extrapolieren und die Dispersionsfrequenz ν_D ablesen. ν_D gehört zum DK-wert $\frac{1}{2} \Delta\epsilon'_D$, der im logarithmischen Diagramm um $\log 2 = 0,30$ unterhalb des extrapolierten horizontalen Astes liegt. ϵ'_S hat nicht mehr die Bedeutung der „statischen DK“, sondern ist der niederfrequente Grenzwert der normalen D-Dispersion, dem sich bei ganz tiefen Frequenzen noch der Raumladungsbeitrag der F-Dispersion überlagert. Die zur Dispersion gehörende Leitfähigkeit $\sigma_D = 2\pi\nu_D\epsilon_0\Delta\epsilon'_D$ kann aus ν_D und $\Delta\epsilon'_D$, aber auch als Differenz $\sigma_D = \sigma_\infty - \sigma_F$ direkt aus der Leitfähigkeitskurve $\sigma(\nu)$ abgelesen werden.

In Fig. 17 und 18 ist der Verlauf von σ_D und $\Delta\epsilon'_D$ in Funktion der Fluorkonzentration N_F bei -3°C und bei -36°C gezeichnet. Die Verschiebung der Abszisse um etwa eine Dekade für die beiden Temperaturen entspricht wiederum der Temperaturabhängigkeit von σ_F . $\Delta\epsilon'_D$ fällt mit zunehmendem N_F vom Wert ≈ 100 reiner

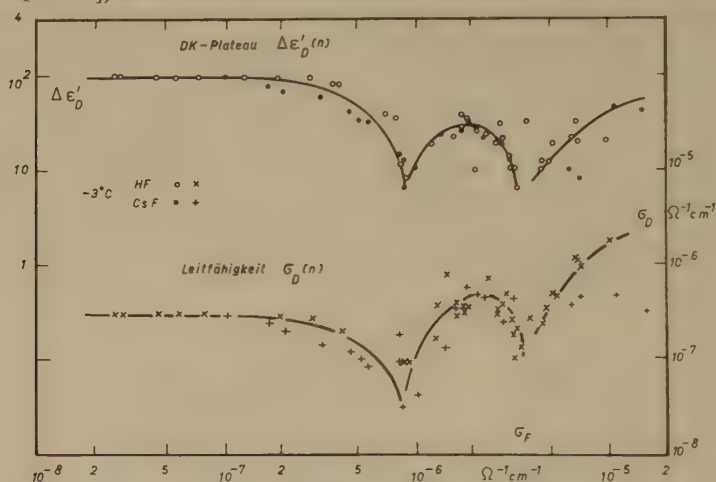


Fig. 17.

DK-Plateau der Debye-Dispersion in Fkt. der Fluorkonzentration bei -3°C .

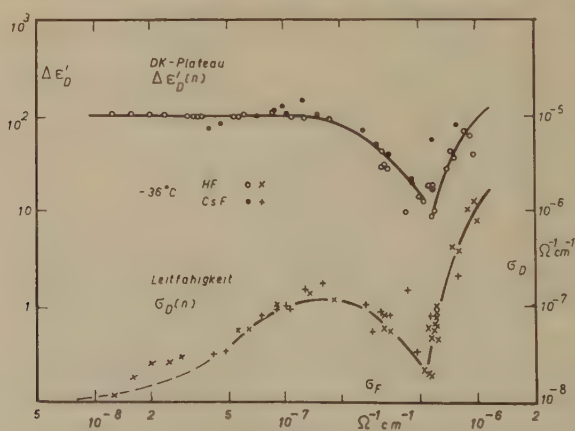


Fig. 18.

DK-Plateau der Debye-Dispersion in Fkt. der Fluorkonzentration bei -36°C .

Kristalle ab bis auf etwa 8. Bei -3°C bilden sich zwei Minima aus (wie in den Darstellungen $\epsilon'(\sigma_F)$ in Fig. 11 bis 14), zwischen denen $\Delta\epsilon'_D$ wieder bis ≈ 25 steigt. Bei -36°C ist nur das zweite Minimum vorhanden. Nach dem zweiten Minimum folgt ein neuer Anstieg

bis ≈ 70 . Der mittlere Wert von $\Delta\epsilon'_D$ im Bereich dieser Schwankungen liegt bei 25. Wird die DK durch einen reinen Translationsmechanismus verursacht, so muss theoretisch bei -3°C $\Delta\epsilon'_D = 23,1$ sein.

$\Delta\epsilon'_D$ und σ_D sind miteinander über die Dispersionsfrequenz $\nu_D = 1/2\pi\tau_D$ gekoppelt. Der synchrone Verlauf beider Kurven in Fig. 17 und 18 bedeutet, dass die Relaxationszeit τ_D die Schwankungen der DK nicht mitmacht. Fig. 19 zeigt den Verlauf von τ_D in Funktion der Fluorkonzentration für -3 , -10 und -36°C .

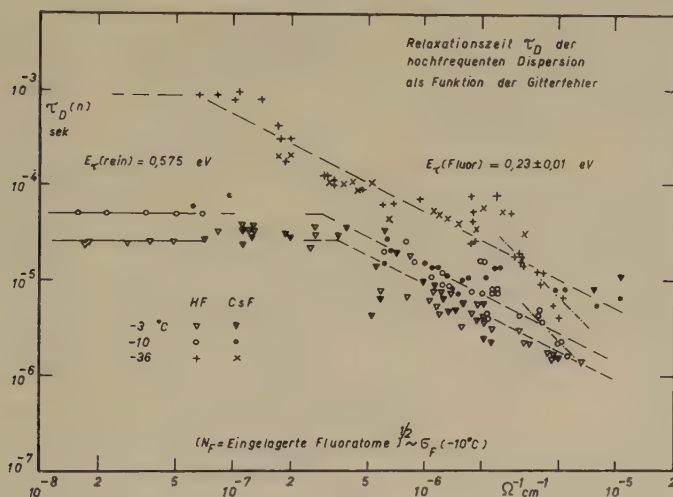


Fig. 19.

Relaxationszeit der Debye-Dispersion in Fkt. der Fluorkonzentration bei -3 , -10 , -36°C .

Die Kurven sind dabei auf der Abszisse um die Temperaturabhängigkeit von σ_F verschoben, so dass gleiche Konzentrationen für das ganze Diagramm die gleiche Abszisse erhalten. Das Diagramm enthält die individuellen Fehler der Messungen von σ_F und τ_D . Bei kleinem N_F wird τ_D nicht beeinflusst. Im Konzentrationsbereich des ersten DK-Maximums kann der Debye-Anteil nicht aus den Kurven $\epsilon'(\nu)$ bestimmt werden. Oberhalb dieses Bereiches fällt τ_D proportional zu $1/\sqrt{N_F}$. Daraus schliesst man nach Abschnitt I.6, dass τ_D zu einem Translationsmechanismus gehört, der durch die H_3O^+ -Ionen im Gitter ermöglicht wird. Ermittelt man die Aktivierungsenergie der Temperaturabhängigkeit von τ_D , so findet man im rechten Teil von Fig. 19 für alle Kristalle $E_\tau(\text{Fluor}) = 0,23 \pm 0,01$ eV. Dem gegenüber ergibt sich am linken Rand von Fig. 19 die Aktivierungsenergie fast reiner Kristalle, $E_\tau(\text{Rein}) = 0,575 \pm 0,002$ eV.

7. Die Raumladungsdispersion der Fremdatome.

Die F-Dispersion bei niederen Frequenzen ist im Konzentrationsbereich bis knapp oberhalb des ersten DK-Maximums von Fig. 11 bis 14 erfassbar. Für höhere Konzentrationen sind die auftretenden Verluste zu gross, so dass die Messung von ϵ' für Frequenzen < 100 Hz nahe am Schmelzpunkt nicht mehr gelingt.

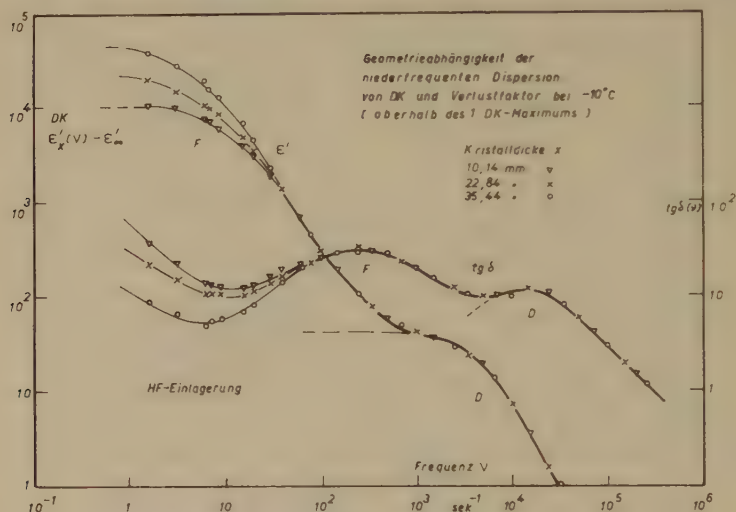


Fig. 20.

Dispersion von DK und Verlustwinkel verschieden dicker Kristalle mit gleicher Fluorkonzentration bei -10°C .

Von den Kriterien der phänomenologischen Theorie von MACDONALD⁹⁾ ist die Geometrieabhängigkeit am leichtesten prüfbar. Fig. 20 zeigt die DK ϵ' und den Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ in Abhängigkeit von ν für 3 Kristalle der gleichen Zucht mit einer Konzentration entsprechend dem DK-Abfall rechts des ersten Maximums. Mit abnehmender Frequenz folgen ϵ' und $\text{tg } \delta$ einer Debyedispersion mit dem Grenzwert $4\epsilon'_D \approx 50$. Im anschliessenden DK-Anstieg der F-Dispersion verzweigt sich ϵ' unterhalb 40 Hz in drei verschiedene Kurven für die 3 Kristalldicken l . Der niederfrequente Grenzwert ist $\epsilon'_F \approx 10000$ bei $l \approx 10$ mm, 23000 bei 23 mm und 35000 bei 35 mm Kristalldicke. Entsprechend dem unterschiedlichen Verhalten von ϵ' spaltet auch $\text{tg } \delta$ unterhalb 40 Hz in drei Kurven auf. Damit ist für ϵ'_F die Proportionalität zu l gezeigt. Weil σ_F für alle drei Kristalle den gleichen Wert ergab, folgt aus

$$\sigma_F = 2\pi\nu_F\epsilon_0(\epsilon'_F - \epsilon'_S) \approx \epsilon_0\epsilon'_F/\tau_F$$

dass ebenfalls τ_F proportional zu l sein muss. Markiert man in Fig. 20 die zu $\varepsilon' \approx \frac{1}{2} \varepsilon'_F$ gehörenden Dispersionsfrequenzen ν_F , so verschieben sie sich eindeutig mit zunehmendem l nach links. Die Proportionalität des DK-Zusatzes der F-Dispersion mit l ist für eine andere Kristallzucht mit einer Konzentration, die links vom

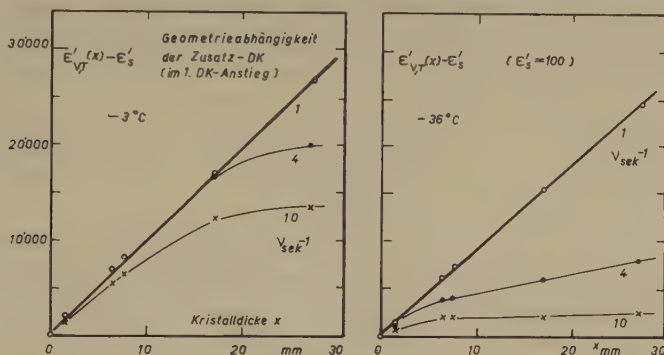


Fig. 21.

DK bei sehr kleinen Frequenzen als Funktion der Kristalldicke.

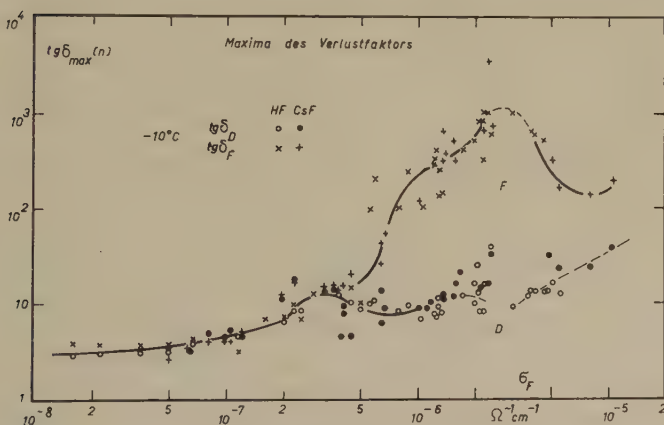


Fig. 22.

Maxima des Verlustfaktors bei -10°C in Fkt. der Fluorkonzentration.

ersten DK-Maximum liegt, in Fig. 21 gezeigt. Bei genügend tiefen Frequenzen ist $\varepsilon'(\nu) \sim l$, bei -3°C erst für $\nu \lesssim 1 \text{ Hz}$, bei -36°C bereits für $\nu \lesssim 4 \text{ Hz}$.

Wenn man ε'_F aus den Werten von $\lg \delta_{F, \max}$ berechnet, wird für kleine Fluorkonzentrationen $\varepsilon'_F \sim \sqrt{\sigma_F}$ in Übereinstimmung mit der Raumladungstheorie. Rechts des ersten DK-Maximums versagt diese Methode vollständig. Dort ist aber auch die Berechnung von

$1\epsilon'_D$ aus $\text{tg } \delta_{D, \max}$ nicht mehr richtig. Fig. 22 zeigt die Höhe der Maxima des Verlustwinkels bei -10°C als Funktionen von N_F . Für sehr kleine Fluorkonzentrationen sind die beiden Maxima (zufällig) gleich hoch.

Rechts des DK-Maximums fällt ϵ' im wesentlichen proportional zu $1\epsilon'_D$. Der Unterschied gegenüber der Theorie, die $\epsilon'_F \sim 1/\epsilon'_K$ verlangt, ist nicht mit Sicherheit zu deuten. Qualitativ ist aber bestätigt, dass ϵ' der Raumladungsdispersion dem Verhalten der Grund-DK (in diesem Fall ϵ'_S) folgt.

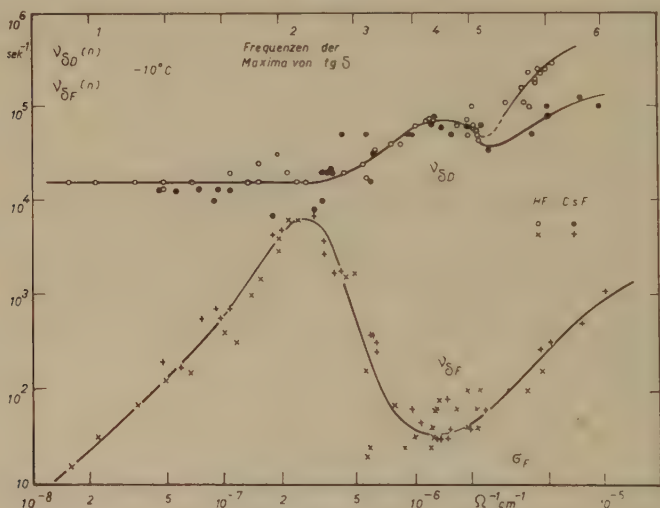


Fig. 23.

Frequenzen der Maxima des Verlustfaktors bei -10°C als Fkt. der Fluorkonzentration.

Die Dispersionsfrequenz ν_F kann nur für Kristalle in der Umgebung des ersten DK-Maximums mit genügender Sicherheit aus der Dispersionskurve $\epsilon'(\nu)$ herausgelesen werden. Sie ist bei -10°C bereits unterhalb 10 Hz und zeigt den gleichen Gang mit der Temperatur wie σ_F . Die Aktivierungsenergie ist weniger genau bestimmbar als bei σ_F , aber man findet ebenfalls $0,32 \pm 0,05 \text{ eV}$.

Fig. 23 zeigt einen Vergleich der zu den Maxima von $\text{tg } \delta$ gehörenden Frequenzen $\nu_{\delta D}$ und $\nu_{\delta F}$ als Funktionen von N_F bei -10°C . Während $\nu_{\delta D}$ entsprechend Abschnitt I.2 über einen größeren Bereich von N_F unverändert bleibt, zeigt $\nu_{\delta F}$ starke Schwankungen über 3 Dekaden. Das Maximum von $\nu_{\delta F}$ fällt mit dem ersten DK-Maximum zusammen, das Minimum von $\nu_{\delta F}$ mit dem zweiten DK-Maximum. Für $\nu_{\delta F}$ als Funktion der Temperatur ermittelt man

an den individuellen Kristallen wiederum die Aktivierungsenergie $0,32 \pm 0,03$ eV. Damit ist gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit von ε'_F , das in das Verhältnis $\nu_{\delta F}/\nu_F$ eingeht, gering sein muss. Dies stimmt überein mit dem Experiment. In der Raumladungstheorie enthält die Formel (I. 4.6) den Faktor $1/T$ und $\varepsilon'_S \sim 1/T$, sowie die Zahl n_F ionisierter HF-Moleküle. n_F kann damit im untersuchten Temperaturintervall höchstens so stark wie T^2 ändern, was seine Aktivierungsenergie gemäss (I. 6.14) auf $E_F < 0,08$ eV beschränkt.

D. Diskussion.

8. Modellvorstellung.

Orientierungs- und Ionenfehler können nicht miteinander rekombinieren. Daher sind auch Beiträge der an ihnen ablaufenden Protonensprünge und -Translationen zur DK voneinander unabhängig. Die zugehörigen Dispersionsfrequenzen können aber in sehr verschiedenen Frequenzgebieten liegen, da sie proportional zur vorhandenen Fehlerzahl sind und überdies die Aktivierungsenergien E_{Rot} bzw. E_{Trans} in ihrer Temperaturabhängigkeit enthalten. Fallen die Dispersionsfrequenzen in die gleiche Grössenordnung, so würde man auf Grund der theoretischen Überlegungen von Abschnitt I.5 bei 0°C für reines Eis eine DK von $(\Delta\varepsilon'_D(\text{Rot}) + \Delta\varepsilon'_D(\text{Trans})) \approx 125$ erwarten. Dies ist das Ergebnis der zugrundegelegten Superposition der Polarisationsmechanismen. Aus der Tatsache, dass bei Frequenzen bis hinab zu 1 Hz nur ein DK-Wert beobachtet wird, der $\Delta\varepsilon'_D(\text{Rot})$ entspricht, ist zu schliessen, dass bei ähnlicher Grösse von E_{Rot} und E_{Trans} die Ionenfehler in wesentlich geringerer Konzentration vorhanden sind. Das führt für sie auf eine äusserst lange Relaxationszeit. Der Anteil $\Delta\varepsilon'_D(\text{Trans})$ ist daher aus experimentellen Gründen in der üblichen Bestimmung der statischen DK nicht enthalten.

Die Frage, ob der beobachtete Polarisationsbeitrag, der auf $\Delta\varepsilon'_D(\text{Rot})$ führt, durch die Doppelbesetzungen oder die Leerstellen erzeugt werde, lässt sich durch folgende Überlegung indirekt entscheiden: Wie in Abschnitt I.6, Fig. 6 gezeigt ist, nimmt mit zunehmendem HF-Gehalt die Zahl der Leerstellen zu, die Zahl der Doppelbesetzungen jedoch ab. Aus der Beobachtung, dass $\Delta\varepsilon'_D$ bei genügend hoher Fluorkonzentration einen Abfall erleidet, folgt somit, dass der DK-Mechanismus in nahezu reinem Eis über die Doppelbesetzungen verläuft. Daraus schliesst man, dass $E_{\text{Rot}}(\text{D}) < E_{\text{Rot}}(\text{L})$ ist.

Im Bereich höherer HF-Konzentrationen ist bei fester Temperatur die Relaxationszeit τ_D proportional zu $N_F^{-\frac{1}{2}}$ und $\Delta\epsilon'_D$ besitzt einen mittleren Wert von 25. Beide Tatsachen sind in Übereinstimmung mit der Vorstellung, dass in diesem Bereich die Polarisierung durch den Translationsmechanismus zustande kommt, für den die Theorie $\Delta\epsilon'_D = 23,1$ bei -3°C und $26,2$ bei -36°C verlangt.

Da der Polarisationsmechanismus fast reiner Kristalle durch Doppelbesetzungen verursacht wird, würde man annehmen, dass mit zunehmendem N_F die Relaxationszeit τ_D zunächst ansteigen müsste. Im Übergangsgebiet entzieht sich τ_D aber der Messung, weil Raumladungs- und Debyedispersion nicht getrennt werden können.

Bei den höchsten Konzentrationen steigt $\Delta\epsilon'_D$ erneut an und erreicht für die Grenzkonzentration einen Wert von ca. 80 und würde wahrscheinlich noch weiter ansteigen. — Bei nahezu reinen Kristallen ist die Dispersionsfrequenz des Leerstellenmechanismus sehr klein, da die Aktivierungsenergie $E_{\text{Rot}}(L) > E_{\text{Rot}}(D)$ ist. Mit zunehmendem F-Gehalt nimmt die Leerstellenzahl und damit die Dispersionsfrequenz $\nu_{\text{Rot}}(L)$ proportional N_F zu. Solange sie kleiner ist als die Dispersionsfrequenz ν_{Trans} , die nur proportional $\sqrt{N_F}$ ansteigt, geht der DK-Beitrag der Leerstellen in der Raumladungsdispersion unter. Sobald jedoch $\nu_{\text{Rot}}(L)$ vergleichbar oder grösser als ν_{Trans} wird, werden die Rollen vertauscht. $\Delta\epsilon'_D$ würde daher wieder bis auf ca. 100 ansteigen. Für τ_D fordert dies eine Proportionalität zu N_F^{-1} und damit zu σ_F^{-2} , was für Messungen bei -36°C in Fig. 19 angedeutet ist.

9. Aktivierungsenergien.

Die vorangegangenen Überlegungen gestatten eine Zuordnung der gemessenen Aktivierungsenergien: Im fast reinen Kristall wird der Relaxationsprozess durch Rotationen über Doppelbesetzungen verursacht mit (I.5.33)

$$E_\tau(\text{rein}) = \frac{1}{2} E_0 + E_{\text{Rot}}(D) = 0,575 \text{ eV} \quad (9.1)$$

Im fluorhaltigen Kristall verläuft er mittels Translationen an H_3O^+ -Ionen mit (I.6.15)

$$E_\tau(\text{Fluor}) = \frac{1}{2} E_F + E_{\text{Trans}}^+ = 0,23 \text{ eV} \quad (9.2)$$

Bei stark fluorhaltigen Kristallen verläuft er mit Rotationen über Leerstellen, wobei die Bildungsenergie der Orientierungsfehler dahinfällt

$$E_\tau(\text{viel Fluor}) = E_{\text{Rot}}(L) \approx (0,1 \text{ eV}) \quad (9.3)$$

Die Zahl ist eingeklammert, weil die experimentelle Bestimmung aus Fig. 19 mit einem grossen Fehler behaftet ist.

Die Leitfähigkeit σ_F , die auch die Raumladungsdispersion kennzeichnet, entsteht durch Kombination von Translationen an H_3O^+ -Ionen und Rotationen an Orientierungsfehlern. Bei mittlerem und starkem Fluorgehalt überwiegen die Leerstellen und ergeben mit (I.6.17)

$$E_{\sigma F} = \frac{1}{2} E_F + E_{\text{Trans}}^+ + E_{\text{Rot}}(L) = 0,32 \text{ eV} \quad (9.4)$$

Bei sehr geringem Fluorgehalt sind noch (energetisch bevorzugte) Doppelbesetzungen vorhanden, was

$$E'_{\sigma F} = \frac{1}{2} E_F + E_{\text{Trans}}^+ + E_{\text{Rot}}(D) = 0,25 \text{ eV} \quad (9.10)$$

ergibt. Die Definition sehr „geringer Konzentration“ ist etwas fraglich, ebenso der (eingeklammerte) experimentelle Wert. Die Überlegung am Ende von Abschnitt 7 beschränkt die Ionisationsenergie des eingebauten HF auf $E_F < 0,08 \text{ eV}$. Mit diesen Angaben lassen sich 3 von 7 Aktivierungsenergien in Tabelle 1 ermitteln.

Tabelle 1.

Orientierungsfehler . . .	E_0	$1,11 \pm 0,05 \text{ eV}$
	$E_{\text{Rot}}(D)$	$0,02 \pm 0,02 \text{ eV}$
	$E_{\text{Rot}}(L)$	$0,09 \pm 0,02 \text{ eV}$
Ionenfehler	E_I	—
	E_{Trans}^+	$> 0,19 \text{ eV}$
	E_{Trans}^-	—
Ionisation von HF	E_F	$< 0,08 \text{ eV}$

BJERRUMS¹⁹⁾ Rechnung ergab $0,9 < E_0 < 1,0 \text{ eV}$. Mit dem experimentellen Wert erhält man für die thermische Zahl der Orientierungsfehler nach (I. 5. 35) die Werte $n_L = n_D = 1,8 \cdot 10^{14} \text{ pro cm}^3$ bei 0° C , $7,1 \cdot 10^{13}$ bei -10° C und $4,6 \cdot 10^{12}$ bei -36° C , was (bei 0° C) einem Verhältnis von $1:4 \cdot 10^8$ gegenüber der Zahl der normalen Bindungen entspricht. Die Fehlstellen sind also genügend weit voneinander entfernt und stören sich gegenseitig nicht. Dies ist der entscheidende Grund für den Erfolg der einfachen Theorie in Teil I.

Der Unterschied der Rotationsenergien

$$E_{\text{Rot}}(L) - E_{\text{Rot}}(D) = 0,07 \text{ eV} \quad (9.7)$$

führt bei 0° C auf ein Verhältnis der Dispersionsfrequenzen $\nu_D/\nu_L \approx 50$. Die beobachtete Relaxationszeit $\tau = 1/2\pi(\nu_D + \nu_L)$ lässt eine Trennung der beiden Anteile von Doppelbesetzungen und Leerstellen nicht zu, da beide auf den gleichen Wert von $\epsilon'_S \approx 100$ für

die statische DK führen. Das angegebene Verhältnis ν_D/ν_L stimmt mit der Deutung überein, dass der Leerstellenmechanismus erst oberhalb des zweiten DK-Minimums überwiege.

Die vollständige zahlenmässige Zuordnung der Aktivierungsenergien ist aus den dielektrischen Messungen allein noch nicht möglich. Die Untersuchungen der Leitfähigkeit von JACCARD¹³⁾ werden weitere Einzelheiten beifügen. Dagegen ist der Mechanismus der DK weitgehend erklärt: Die Fehlordnung der Protonenanordnung im Kristallgitter ist durch die Experimente qualitativ und quantitativ bestätigt worden.

Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER möchte ich für seine wertvolle Unterstützung und sein stetes Interesse am Gelingen dieser Arbeit herzlich danken. Besonderen Dank schulde ich auch den Herren Dres. H. GRÄNICH und C. JACCARD für viele nützliche Diskussionen zu theoretischen und experimentellen Problemen.

Literaturnachweis.

- 1) F. HUMBEL, F. JONA und P. SCHERRER, *Helv. Phys. Acta* **26**, 17 (1953).
- 2) J. LAMB und A. TURNEY, *Proc. Phys. Soc. B* **62**, 272 (1949).
- 3) A. v. HIPPEL, *Dielectrics and Waves*, II, 301, Wiley und Chapman, 1954.
- 4) P. DEBYE, *Polare Molekeln*, Leipzig 1929.
- 5) A. v. HIPPEL³⁾, I, 174.
- 6) C. J. F. BÖTTCHER, *Theory of Electric Polarisation*, 345, Elsevier 1952.
- 7) H. FRÖHLICH, *Theory of Dielectrics*, 70, Clarendon Press 1949.
- 8) C. P. SMYTH, *Dielectric Behavior and Structure*, 59, McGraw-Hill 1955.
- 9) J. R. MACDONALD, *Phys. Rev.* **92**, 4 (1953); *J. Chem. Phys.* **23**, 2308 (1955).
- 10) J. P. LODGE, M. L. BAKER und J. M. PIERRARD, *J. Chem. Phys.* **24**, 716 (1956).
- 11) R. BRILL und H. ENDER, *Nature* **176**, 925 (1955).
- 12) F. K. TRUBY, *J. appl. Phys.* **26**, 1416 (1956).
- 13) H. GRÄNICH, C. JACCARD, P. SCHERRER und A. STEINEMANN, *Disc. Farad. Soc.* **23**, 50 (1957).
- 14) H. GRÄNICH, *Z. Kristallogr.*; demnächst.
- 15) A. STEINEMANN und H. GRÄNICH, *Helv. Phys. Acta* **30**, 553 (1957).
- 16) H. GRÄNICH, P. SCHERRER und A. STEINEMANN, *Helv. Phys. Acta* **27**, 217 (1954).
- 17) H. GRÄNICH, C. JACCARD, P. SCHERRER und A. STEINEMANN, *Helv. Phys. Acta* **28**, 300 (1955).
- 18) M. THÜRKAUF, *Diss. Univ. Basel*, zitiert in W. Kuhn, *Report Xth Solvay Council Brüssel*, p. 57 (1956).
- 19) N. BJERRUM, *Science* **115**, 385 (1952); *Dan. Mat. Fys. Medd.* **27**, No. 1 (1951).
- 20) J. C. DECROLY und C. JACCARD, *Helv. Phys. Acta* **30**, 468 (1957).

Bestimmung der Halbwertszeit des ersten angeregten Zustandes von Cd^{111}

von A. Maier und K. P. Meyer

(Physikalisches Institut der Universität Basel)

(10. X. 1957.)

Summary. The lifetime of the first excited state of Cd^{111} has been remeasured with high precision. The half-life is $84.1 \pm 0.5 \text{ m}\mu\text{s}$. Interest in remeasuring this number was stimulated by the fact that, together with angular correlation measurements, it yields the magnetic moment of the first excited state of Cd^{111} . The measurement was carried out by using the delayed coincidences of the conversion electrons of the 172 keV/247 keV- γ -cascade. The evaluation of possible systematic errors of the method and the arranging of the experiments in such a way as to minimize these errors were especially emphasized. No corrections greater than $0.2 \text{ m}\mu\text{s}$ had to be introduced in the determination of the final result.

As side results, a more precise value of the half-life of In^{111} ($2.81 \pm 0.01 \text{ d}$) was measured, and a slow component in the light-emission of a commonly used plastic scintillator*) was found (intensity 1.7%, half-life $2.2 \mu\text{s}$).

1. Einleitung.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine Präzisionsbestimmung der Halbwertszeit des ersten angeregten Zustandes von Cd^{111} . Die Halbwertszeit dieses Zustandes geht entscheidend ein bei der Berechnung seines magnetischen Momentes aus Richtungskorrelationsmessungen in äusseren Magnetfeldern. Im Hinblick auf die gute Genauigkeit der Richtungskorrelationsmessungen erschien eine Neubestimmung der nur auf 5% genau bekannten¹⁻⁵⁾ Halbwertszeit wünschenswert. Auch von andern Autoren liegen nun Neubestimmungen vor⁶⁻⁸⁾.

Die Messung wurde nach der Methode der verzögerten Koinzidenzen durchgeführt. Die verwendete Apparatur (Fig. 1) ist ähnlich derjenigen von BELL, GRAHAM und PETCH⁹⁾ und besteht im wesentlichen aus einer hochauflösenden Koinzidenzstufe und zwei Einkanal-Impulsspektrographen, mit deren Hilfe die Koinzidenzpartner nach ihrer Energie ausgewählt werden. Als Detektoren für die Strahlung dienen Szintillationszähler, und zur Verzögerung der Impulse werden Koaxialkabel verwendet.

*) „Sintilon“ National Radiac Inc., Newark 2 (N. J.). USA.

Zu einer genauen Messung der Halbwertszeit gehört neben einer zuverlässigen Bestimmung der zufälligen Koinzidenzen und der Kabellaufzeit auch eine eingehende Betrachtung aller Nebeneffekte, die Anlass zu systematischen Fehlern geben könnten. Ganz allgemein lassen sich zwei Arten solcher Effekte unterscheiden:

1. *Die Registrierwahrscheinlichkeit für verzögerte Koinzidenzen wird abhängig von der Verzögerung.* Der wichtigste Effekt dieser Art ist die Kabeldämpfung. Je nach der Länge des Verzögerungskabels werden die Impulse verschieden stark abgeschwächt. Dadurch wird die Auflösungszeit der Koinzidenzstufe, und damit die Registrierwahrscheinlichkeit, verkleinert. Nachwirkungszeiten in der elektronischen Apparatur (Totzeiten, Erholungszeiten usw.) können ebenfalls Effekte dieser Kategorie zur Folge haben. Dasselbe gilt für die Richtungskorrelation der an der Koinzidenz beteiligten Strahlungen.

2. *Ausser den verzögerten Koinzidenzen, welche die gesuchte Halbwertszeit liefern, treten zusätzlich solche auf, deren zeitliche Verteilung einer andern Halbwertszeit entspricht.* Diese können hervorgerufen werden durch radioaktive Verunreinigung der Quelle, weitere metastabile Niveaux im Zerfallsschema der verwendeten Muttersubstanz, Registrierung momentaner Koinzidenzen, oder durch Nachimpulse aus dem Szintillator.

2. Messmethode und Koinzidenzanordnung.

Die Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes a_1 von Cd^{111} (Fig. 7) wird im vorliegenden Experiment aus der Häufigkeitsverteilung der Zeitdifferenzen bestimmt, die sich zwischen der Emission der beiden Konversionselektronen der 172 keV/247 keV- γ -Kaskade ergeben. Die Konversionselektronen werden in zwei Szintillationszählern registriert, und das resultierende Impuls-Paar wird gezählt, wenn die Verspätung des zweiten Impulses gegenüber dem ersten einer vorgegebenen Zeitdifferenz gleichkommt. Durch Variation dieser Zeitdifferenz wird die Häufigkeitsverteilung der Impulsabstände gemessen, woraus die mittlere Lebensdauer folgt (Methode der verzögerten Koinzidenzen).

2.1. Apparatur.

Das Blockschema der elektronischen Apparatur ist in Fig. 1 dargestellt. Die Photomultiplier ¹⁰⁻¹³) mit 17 Dynoden besitzen eine Li-Sb-Kathode und wurden mit einer Vervielfachung von $3 \cdot 10^8$ betrieben. Von der Anode des Multipliers aus gelangen die Impulse über die Begrenzungsstufe und die Verzögerungskabel (im folgenden

„Messkabel“ genannt) auf die hochauflösende Koinzidenzstufe. Ihre Auflösungszeit ist im Bereich von $2 \mu\text{s}$ bis $200 \mu\text{s}$ frei wählbar und wurde auf $14,0 \mu\text{s}$ eingestellt. Die Sperrung der Begrenzungsstufe erfolgt bei den verwendeten Szintillationen (30–80 Photoelektronen an der Multiplier-Kathode) durch den allerersten Teil

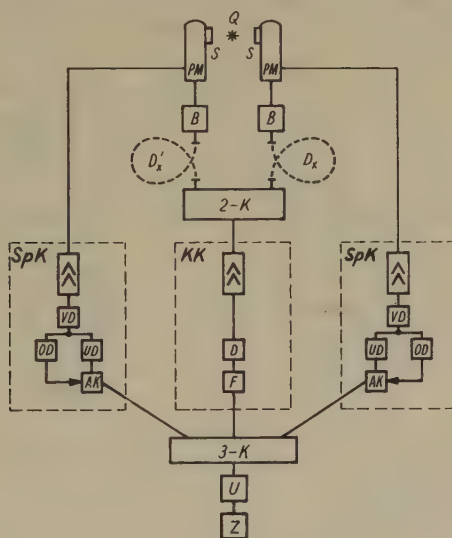


Fig. 1.

Blockschema der Anordnung.

- Q* Quelle.
S Szintillator.
PM Photomultiplier.
B Begrenzungsstufe.
D_x, D_{x'} Variable Längen von Koaxialkabel („Messkabel“).
2-K Zweifachkoinzidenzstufe (Auflösungszeit einstellbar zwischen 2 und $200 \mu\text{s}$; verwendet wurde $14,0 \mu\text{s}$).
KK Koinzidenz-Kanal.
D Diskriminator.
F Stufe zur Impulsformung.
SpK Spektrographen-Kanal.
VD Vordiskriminator (sog. window amplifier).
UD Diskriminator für die untere Intervallgrenze.
OD Diskriminator für die obere Intervallgrenze.
AK Antikoinzidenzstufe.
3-K Dreifachkoinzidenzstufe (Auflösungszeit $1 \mu\text{s}$).
U Untersetzer (Auflösungszeit $1 \mu\text{s}$).
Z Zählwerk.

des Impulsanstieges an der Multiplier-Anode, so dass es nichts schadet, dass im weiteren Verlauf des Impulses Raumladungseffekte seine Höhe und Steilheit begrenzen. Die beiden Einkanal-Impuls-

spektrographen zur Auswahl der Energie der Koinzidenzpartner dagegen erhalten die Impulse von der 13. Dynode, wo die Impulsgrösse noch proportional zur Grösse der Szintillationen ist. Die Ausgangsimpulse der hochauflösenden Koinzidenzstufe werden im „Koinzidenz-Kanal“ diskriminiert und mit denjenigen der beiden „Spektrographen-Kanäle“ auf einer Dreifachkoinzidenzstufe mit einer Auflösungszeit von $\sim 1 \mu\text{s}$ gemischt. Durch Umschalten

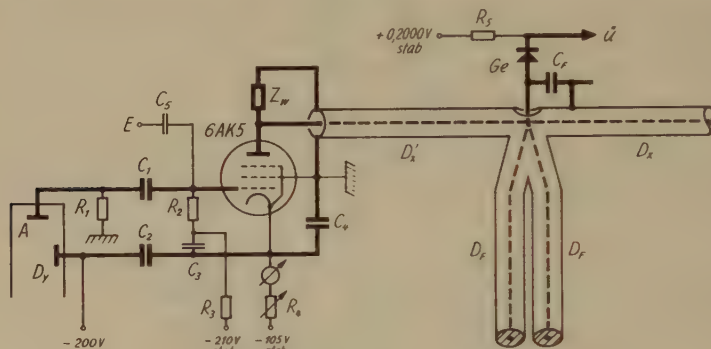


Fig. 2.

Begrenzungsstufe und schnelle Koinzidenzstufe.

- A* Anode des Multipliers.
Dy 17. Dynode des Multipliers.
E Eingang für Testimpulse.
D_x, D'_x Variable Längen von Koaxialkabel zur Verzögerung der Impulse („Messkabel“), Wellenwiderstand 150Ω .
D_F Parallel geschaltete, am Ende kurzgeschlossene Koaxialkabel zur Impulsformung, Wellenwiderstand 150Ω .
Z_W Reflexionsfreier Abschluss des Koaxialkabels, 150Ω .
C_F Kapazität zur Elimination der hohen Frequenzen, 180 pF .
Ge Germanium-Diode, OA 73 (ausgesucht*).
U Ausgang der Koinzidenzstufe und Übergang zum ballistischen Verstärker des Koinzidenz-Kanals.

$R_1 = 30 \text{ k}\Omega$	$C_1 = 700 \text{ pF}$
$R_2 = 200 \text{ k}\Omega$	$C_2 = 5000 \text{ pF}$
$R_3 = 20 \text{ k}\Omega$	$C_3 = 5000 \text{ pF}$
$R_4 = 7 \text{ k}\Omega \div 11 \text{ k}\Omega$	$C_4 = 16 \mu\text{F}$
$R_5 = 5 \text{ k}\Omega$	$C_5 = 100 \text{ pF}$

können ausser den Dreifach-Koinzidenzen auch die Koinzidenzen zweier beliebiger Kanäle oder die Impulse eines einzelnen Kanals gezählt werden.

Die Arbeitsweise der Begrenzungsstufe und der schnellen Koinzidenzstufe (Fig. 2) ist bei LEWIS und WELLS¹⁴⁾ eingehend beschrieben. Eine kurze Übersicht soll deshalb hier genügen: Ein Impuls von der Multiplier-Anode sperrt die Begrenzungsstufe. An ihrer

*) Von der Firma Philips, Eindhoven, wurde uns freundlicherweise eine grössere Anzahl dieser Germanium-Dioden zur Verfügung gestellt.

Anode entsteht ein rasch ansteigender Impuls (Anstiegszeit $\leq 5 \text{ m}\mu\text{s}$), der etwa $1 \mu\text{s}$ lang flach verläuft (Totzeit) und dann exponentiell abfällt ($RC = 0,4 \mu\text{s}$). Seine Amplitude kann mit dem Ruhestrom der Begrenzungsstufe eingestellt werden, was zur Kompensation der Kabeldämpfung Verwendung finden wird. Der Impuls durchläuft das Messkabel*) und erreicht die Germanium-Diode OA 73. Durch Überlagerung mit seinem eigenen verzögerten Reflex von umgekehrtem Vorzeichen wird ein kurzer Impuls mit steilen Flanken geformt, dessen Dauer der doppelten Länge der beiden parallelgeschalteten, kurzgeschlossenen Kabelstücke D_F entspricht. Die Verwendung von 2 Kabelstücken mit 150Ω Wellenwiderstand statt eines einzigen mit 75Ω hat den Zweck, die gleiche Kabel-Serie, welche als Messkabel dient, auch zur Einstellung der Impulsdauer verwenden zu können.

Die Impulsdauer allein bestimmt allerdings nur die Grössenordnung der Auflösungszeit. Ihr genauer Wert ist abhängig von der Diskriminierung im Koinzidenzkanal, sowie von der Vorspannung und der Charakteristik der Germaniumdiode**).

Zu erwähnen ist noch, dass eine Kapazität von 180 pF zwischen den Knotenpunkt der vier Koaxialkabel und Erde geschaltet wurde. Damit wurde die Steilheit der Impulsflanken nachträglich reduziert und der in den vorliegenden Messungen verwendeten relativ langen Auflösungszeit von $14 \text{ m}\mu\text{s}$ angepasst. Eine solche Elimination der hohen Frequenzen ist zweckmässig, da ja diese in den Verzögerungskabeln die stärkste Dämpfung erfahren. Die durch diese Kapazität bedingten kurzen Reflexe verursachten keinerlei Funktionsstörungen.

Ebenfalls sei angemerkt, dass die Verbindungs-Kabel zwischen den Begrenzungsstufen und der Zweifach-Koinzidenzstufe stets eine minimale Länge von 5 m aufwiesen. Dies diente zur zeitlichen Trennung der Impulse von kleinen, nicht völlig vermeidbaren Reflexen am Anodenwiderstand der Begrenzungsstufe¹⁴⁾.

2.2. Unterdrückung von Nachimpulskoinzidenzen.

Im Verlaufe der Untersuchungen fanden wir Nachimpulse des verwendeten Plastik-Szintillators „Sintilon“***), von derselben Art wie bei früheren Messungen¹⁵⁾ mit Anthrazen und Stilben. Die

*) Koaxialkabel von 150Ω Wellenwiderstand, Typ PTA 59 T der S. A. des Câbleries & Tréfileries, Cossonay-Gare (Suisse). In Verbindung damit wurden Kupplungen eigener Konstruktion verwendet, die bis 1000 MHz reflexionsfrei sind.

**) Ihre Temperatur musste deshalb konstant gehalten werden und schwankte im Mittel nur um $0,1^\circ \text{C}$. Dies entspricht einer Änderung in der Auflösungszeit von $0,1\%$.

***) National Radiac Inc., Newark 2 (N. J.) USA.

Halbwertszeit der zeitlich exponentiellen Häufigkeitsverteilung betrug $2,2 \mu\text{s}$, die relative Intensität $1,7\%$.

Diese Nachimpulse starten mit einem einzigen Photoelektron an der Multiplier-Kathode. Sie sind deshalb so klein, dass sie nicht in das von den Spektrographen-Kanälen ausgewählte Amplituden-Intervall fallen. Wenn aber der dazugehörige Hauptimpuls in dieses Amplituden-Intervall fällt, dann könnte trotzdem, unter Beteiligung von Nachimpulsen im Koinzidenz-Kanal, eine Dreifachkoinzidenz entstehen. Die Hauptimpulse sperren aber die Begrenzungsstufe für mindestens $1 \mu\text{s}$ und eliminieren dadurch alle Nachimpulse in diesem Zeitintervall. Später eintreffende Nachimpulse gelangen wohl auf die hochauflösende Koinzidenzstufe und können einen Impuls im Koinzidenz-Kanal zur Folge haben. Der dazugehörige Hauptimpuls aber trifft mindestens $1 \mu\text{s}$ früher im Spektrographen-Kanal ein. Damit sind die Impulse an der Dreifachkoinzidenzstufe um mindestens $1 \mu\text{s}$ zeitlich gegeneinander verschoben. Durch eine entsprechende Justierung dieser Stufe wurde dafür gesorgt, dass solche Koinzidenzen mit Sicherheit aufgelöst und nicht mehr gezählt werden. Damit waren Nachimpulse-Koinzidenzen jeder Art ausgeschlossen.

2.3. Zählverluste bei grossen Impulszahlen.

Folgen sich am Eingang des Spektrographen-Kanals zwei Impulse rascher als nach ca. $5 \mu\text{s}$, so wird der zweite der entsprechenden Ausgangsimpulse, die auf die Dreifachkoinzidenzstufe gelangen, mehr oder weniger verkürzt. Dadurch treten Verluste von Dreifachkoinzidenzen auf, welche aber unsere Messung nur deshalb stören, weil sie von der Verzögerung abhängig sind. Der Grund für diese Abhängigkeit liegt darin, dass, bei der Messung der verzögerten Koinzidenzen, im Spektrographen-Kanal keine dem Messkabel entsprechende Verzögerung eingeführt wird. An der Dreifach-Koinzidenzstufe ist somit die Genauigkeit des zeitlichen Zusammentreffens der Impulse aus den drei Kanälen von der Verzögerung abhängig. Der Effekt wurde mit Hilfe eines Oszillographen quantitativ untersucht. Die entsprechenden Korrekturen (Tab. 2) sind gering und beeinflussen die Halbwertszeit um weniger als $0,2\%$.

2.4. Nachwirkungszeiten beim Auftreten eines dritten Impulses, der zeitlich mit einem der Koinzidenzpartner korreliert ist.

Die Registrierung einer Koinzidenz, d. h. das Ansprechen der hochauflösenden Koinzidenzstufe sowie beider Spektrographen-Kanäle und der Dreifachkoinzidenzstufe, ist ein komplizierter elektronischer Vorgang. Er kann mannigfaltig gestört werden, falls

innerhalb der Integrations- und Erholungs-Zeiten der Apparatur ausser den benötigten beiden Koinzidenzpartnern noch weitere Impulse eintreffen. Allerdings sollen nun nicht diejenigen Effekte betrachtet werden, die durch *zufällig* eintreffende weitere Impulse bedingt werden. Das ist im vorigen Abschnitt geschehen. Hier geht es um Impulse, die mit einem der Koinzidenzpartner *zeitlich korreliert* sind.

Ein Beispiel (Fig. 3) mag das Gesagte klar machen. Die beiden Koinzidenzpartner A, B seien auf die Begrenzungsstufen 1 resp. 2 gelangt. Diese Situation soll nun gestört werden durch einen

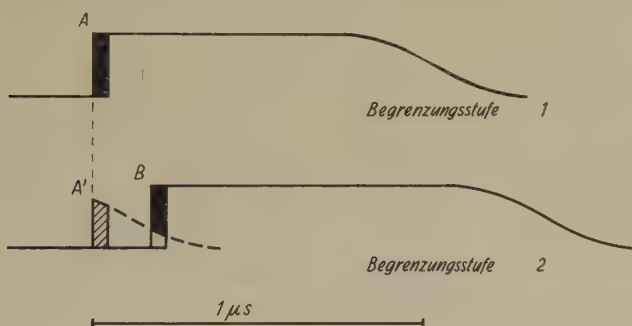


Fig. 3.

Störung der Funktion der Begrenzungsstufe
durch einen kleinen, zeitlich korrelierten Impuls.

Die Impulse A und B sind die normalen Partner einer verzögerten Koinzidenz. Sie sperren die Begrenzungsstufen während ca. $1\mu s$. Der zu A korrelierte kleine Impuls A' vermindert die Grösse von B in einer von der Verzögerung abhängigen Weise: Dargestellt sind die Impulse am Ausgang der Begrenzungsstufe. An deren Eingang ist A' im Vergleich zu A oder B ein sehr kleiner Impuls, er sperrt daher die Begrenzungsstufe während einer wesentlich kürzeren Zeit als $1\mu s$, oder bewirkt gar keine vollständige Sperrung. Nur dadurch kann der Impuls B nach der Begrenzungsstufe 2 innerhalb der kritischen $275\text{ n}\mu s^*$) überhaupt in Erscheinung treten. Er wird dabei *verzögerungsabhängig* in seiner Amplitude verfälscht. Impulse A' von normaler Grösse liefern nur eine belanglose Momentankoinzidenz, denn der Impuls B fällt in die Totzeit der Begrenzungsstufe 2.

kleinen dritten Impuls A' , der gleichzeitig mit A eintrifft, aber in der Begrenzungsstufe 2. Dadurch, dass der Impuls A' beim Einsetzen des Impulses B noch nicht vollständig abgeklungen ist, wird der letztere gestört: Der Spannungssprung bis zur vollen Sperrung der Begrenzungsstufe wird verringert. Das Ausmass dieser Verringerung hängt von der Verzögerung des Impulses B ab. Da die

*) Dies ist die längste Verzögerung, bei der gemessen wurde.

Höhe des Spannungssprunges die Auflösungszeit der schnellen Koinzidenzstufe beeinflusst, hat dieser Effekt eine verzögerungsabhängige Registrierwahrscheinlichkeit für die betreffende Koinzidenz zur Folge.

Weitere Effekte dieser Art können überall dort auftreten, wo Nachwirkungszeiten in der Apparatur vorhanden sind. Im Falle

Tabelle 1.

Ermittlung der Störung durch zeitlich korrelierte Impulse.
(Siehe Abschnitt 2.4.)

Effekt	Information	Art der Ermittlung
Unvollständige Sperrung der Begrenzungsstufe }	Ausmass der Sperrung Koinzidenzfähigkeit kleiner Impulse	exp. exp.
Integration im Koinzidenzkanal }	Änderung der Auflösungszeit	exp. obere Grenze
Integration im Spektrographenkanal }	Änderung der Energieselektion Einfluss auf die Ansprech- wahrscheinlichkeit	ber. obere Grenze exp.
<i>K</i> -Röntgenstrahlung <i>L</i> -Röntgenstrahlung	Häufigkeit, Impuls-Spektr.*) Häufigkeit primärer <i>K</i> - und <i>L</i> -Vakanzen Wahrscheinlichkeit für <i>L</i> -Röntgenstrahlung pro <i>K</i> - und <i>L</i> -Vakanzen Absorption in der Al-Folie (siehe Fig. 8) Wahrscheinlichkeit für die Er- zeugung eines Multiplier- Impulses	exp. ber. exp. ob. Grenze**) ber. ber. obere Grenze
Innere Bremsstrahlung	Impuls-Spektrum*) Häufigkeit, Impuls-Spektr.*)	exp. ber. obere Grenze
Streuelektronen	Häufigkeit Impuls-Spektrum*)	exp. ber. obere Grenze
Äussere Bremsstrahlung	Häufigkeit, Impuls-Spektr.*)	ber. obere Grenze
exp. = experimentell ber. = berechnet		
*) Amplitudenverteilung der Impulse am Ausgang der Begrenzungsstufe.		
**) Das Häufigkeitsverhältnis von <i>L</i> - zu <i>K</i> -Röntgenstrahlung wurde nach Messungen von BERTOLINI <i>et al.</i> ¹⁸⁾ abgeschätzt, welche diese Grösse für den in <i>Z</i> benachbarten Übergang $\text{Cd}^{109} \rightarrow \text{Ag}^{109}$ gemessen haben. Die Umrechnung auf den Übergang $\text{In}^{111} \rightarrow \text{Cd}^{111}$ erfolgte mit Hilfe folgender Arbeiten: BURHOP ¹⁹⁾ , BRYSK und ROSE ²⁰⁾ , ROSE ²¹⁾ , PREISWERK ²²⁾ , O. HUBER <i>et al.</i> ²³⁾ , DER MATEOSIAN ²⁴⁾ , ROBINSON und FINK ²⁵⁾ .		

der vorliegenden Experimente stört die Integrationszeit der Spektrographen-Kanäle ($0,1 \mu\text{s}$) sowie, wenn auch nur schwach, diejenige des Koinzidenz-Kanales ($\sim 0,1 \mu\text{s}$).

Zeitlich korrelierte Impulse, welche solche Störungen verursachen, müssen natürlich aus dem gleichen Kernzerfall stammen, wie die richtigen Koinzidenz-Partner. Es kommen in unserem Falle folgende Strahlungen in Frage (vgl. Niveauschema Fig. 7):

Innere Bremsstrahlung } aus dem Elektroneneinfang
 K- und L-Röntgenstrahlung } $\text{In}_g^{111} \rightarrow \text{Cd}_{a_4}^{111}$.
 K- und L-Röntgenstrahlung aus der Konversion der γ -Kaskade
 $\text{Cd}_{a_4}^{111} \rightarrow \text{Cd}_{a_1}^{111} \rightarrow \text{Cd}_g^{111}$.
 Positronen¹⁶⁾ aus dem Übergang $\text{In}_g^{111} \rightarrow \text{Cd}_{a_4}^{111}$.
 Auger-Elektronen.

Weiterhin können korrelierte Impulse infolge der Kopplung beider Szintillatoren durch Streu- und Sekundärstrahlung entstehen:

Rückstreuung von Elektronen.
 Äussere Bremsstrahlung.
 Compton-Streustrahlung.

Optische Kopplung beider Szintillatoren und elektrische Kopplung beider Apparaturseiten würden ebenfalls korrelierte Impulse liefern und wurden daher sorgfältig beseitigt.

Die Störung durch korrelierte Impulse wurde teilweise streng berechnet, teilweise konnten nur obere Grenzen ermittelt werden (Tabelle 1). Bei den Berechnungen geht die Lebensdauer des Niveaus a_4 ein. Als sichere obere Grenze wurde $0,1 \mu\text{s}$ angenommen, was um den Faktor $3 \cdot 10^2$ über dem nach GRAHAM und BELL¹⁷⁾ für einen M1-Übergang zu erwartenden Wert liegt. Der Positronenzerfall macht wegen seiner Seltenheit¹⁶⁾ nichts aus. Die Auger-Elektronen wurden in einer Al-Folie vollständig absorbiert. Die Compton-Streustrahlung schliesslich darf wegen der geringen Ansprechwahrscheinlichkeit für γ -Strahlung vernachlässigt werden. Die gesamte resultierende Korrektur ist erfreulicherweise sehr gering (Tabelle 3). Dies ist einmal darauf zurückzuführen, dass bei der Anlage der Verzögerungsversuche darauf geachtet wurde, die Registrierwahrscheinlichkeit für elektromagnetische Strahlung möglichst tief zu halten, indem mit den Konversionselektronen und sehr dünnen Szintillatoren (siehe 4.13) gearbeitet wurde. Weiterhin wurde für die Verringerung der Rückstreuung von Elektronen aus dem einen in den andern Szintillator durch entsprechende Gestaltung des Quellenträgers (siehe 4.12) Sorge getragen.

3. Dämpfung und Laufzeit der Verzögerungskabel.

Bei den Verzögerungsexperimenten wurde mit 7 verschiedenen Verzögerungen, D_1 bis D_7 , gearbeitet. Diese entsprechen den Längen 10 m, 20 m, ... bis 70 m Messkabel.

3.1. Methode zur Dämpfungskompensation und Laufzeitmessung.

Zur Kompensation des Einflusses der Kabeldämpfung dienen die gleichen experimentellen Methoden, die auch bei der Bestimmung der Kabellaufzeit Verwendung finden. Sie sollen deshalb gemeinsam beschrieben werden.

Die erste Methode benützt Paare koinzidenter Impulse. Werden in der Anordnung nach Fig. 4a Multiplierimpulse verwendet und

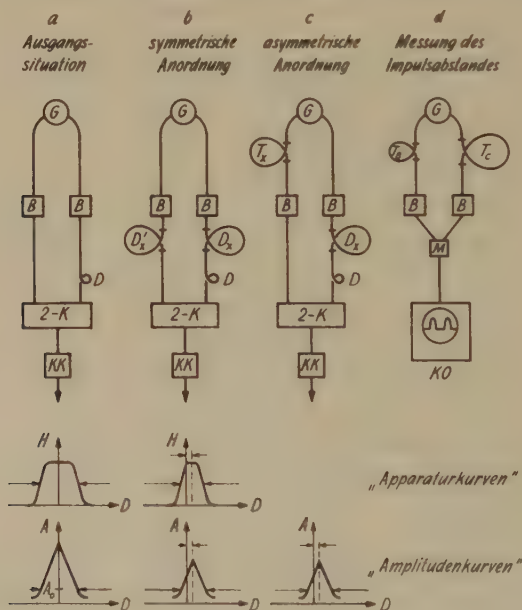


Fig. 4.

Versuchsanordnung zur Bestimmung von Kabeldämpfung und Kabellaufzeit.

G	Generator für Paare koinzidenter Impulse (zwei Photomultiplier mit gemeinsamem Szintillator oder Testimpulsgenerator).	$2-K$	Hochauflösende Koinzidenzstufe.
T_x, T_B, T_C	Längen von Testkabel.	M	Impulsmischung.
D_x, D'_x	Längen von Messkabel.	KO	Kathodenstrahl-Oszillograph.
D	Variable Verzögerung.	A	Amplitude der Impulse am Diskriminator des Koinzidenz-Kanals.
B	Begrenzungsstufe.	H	Häufigkeit der Impulse, welche bei $A=A_0$ im Koinzidenz-Kanal diskriminiert werden.
KK	Koinzidenz-Kanal.	A_0	Diskriminierender Pegel.

wird die Häufigkeit H der Koinzidenzen als Funktion der Verzögerung D gemessen, so ergibt sich die sog. „Apparaturkurve“, deren mittlere Breite (Fläche dividiert durch Höhe) gleich der doppelten Auflösungszeit der Koinzidenzstufe ist. Führen wir nun die beiden Messkabel D_x und D'_x ein (Fig. 4b), deren Laufzeiten nahezu gleich sein sollen, so wird sich die Apparaturkurve ändern. Sie wird etwas verschoben infolge der Laufzeitdifferenz der beiden Kabel, und ihre mittlere Breite wird abnehmen infolge der Kabeldämpfung.

Werden an Stelle der koinzidenten Multiplierimpulse Testimpuls-paare in der Anordnung nach Fig. 4a und 4b verwendet, so sind ganz analoge Messungen möglich, nur dass statt der Häufigkeit die Amplitude der Koinzidenzimpulse als Funktion der Verzögerung D gemessen wird („Amplitudenkurven“). Wiederum liefert die Verschiebung der Kurve die Laufzeitdifferenz der beiden Messkabel D_x und D'_x , während die doppelte Auflösungszeit in diesem Falle gleich der Breite der Kurve in der Höhe der Ordinate A_0 ist, wo A_0 den diskriminierenden Pegel (vgl. Fig. 4) bei der Aufnahme der Apparaturkurve bedeutet.

Die bis jetzt beschriebenen Experimente gestatten bereits, Relativmessungen von Laufzeiten nahezu gleich langer Kabel durchzuführen. Ebenfalls lässt sich die durch die Kabeldämpfung bedingte Abnahme der Auflösungszeit bestimmen. Allerdings entspricht der symmetrische Charakter dieser Versuche, bei welchem auf beiden Seiten der Apparatur Verzögerungskabel eingeführt werden müssen, nicht den Verzögerungsmessungen am In^{111} , wo man ja nur auf der einen Seite Verzögerungskabel benützt.

Man muss deshalb von der „symmetrischen Methode“ zu einer „asymmetrischen Methode“ (Fig. 4c) übergehen. Sie hat die Herstellung von Impulspaaren zur Voraussetzung, deren zeitlicher Abstand T_x jeder zu prüfenden Verzögerung D_x gleich gemacht werden kann, ohne dass dabei die Form oder die Grösse der beiden Impulse geändert wird. Dies gelingt am einfachsten mit Testimpulsen, indem zwei genügend grosse negative Spannungssprünge (ca. -15 V) aus einem Testimpuls-generator (Fig. 5) über Koaxialkabel veränderlicher Länge („Testkabel“) kapazitiv auf die beiden Begrenzungsstufen (Eingang E in Fig. 2) gegeben werden*). Die Anstiegssteilheiten der Spannungssprünge werden durch die RC -Glieder an den Kabelenden für jede Testkabellänge speziell einreguliert, und zwar derart, dass die Anstiegszeiten der Testimpulse am Ausgang der Begrenzungsstufen unabhängig von dieser Testkabellänge werden. Als empfindliches Kriterium dafür diene die

*) Der dritte Spannungssprung des Generators wird hierfür nicht benötigt.

Amplitude des einzelnen Testimpulses am Ausgang des ballistischen Verstärkers im Koinzidenz-Kanal. Die Einschaltung eines Testkabels bewirkt also ausschliesslich eine zeitliche Verschiebung T_x der beiden Testimpulse gegeneinander. Unter Verwendung eines solchen „verzögerten“ Testimpulspaars lassen sich nun auch für den asymmetrischen Fall nach Fig. 4c Messungen der Auflösungszeit durchführen, wobei die Verzögerung D_x durch den Abstand T_x beider Testimpulse kompensiert wird.

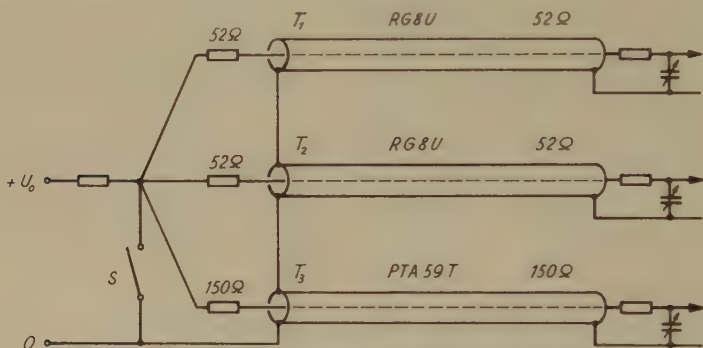


Fig. 5.

Testimpuls-generator.

Beim Schliessen des Hg-Schalters S werden gleichzeitig drei Spannungssprünge der Grösse $-U_0$ mit einer Anstiegszeit von einigen 10^{-10} s erzeugt. Je nach der Länge der Koaxialkabel T_1, T_2, T_3 („Testkabel“) werden die drei Spannungssprünge gegeneinander verzögert. Die RC -Glieder an den Kabelenden ermöglichen eine nachträgliche Reduktion der Anstiegszeit. Der bei geschlossenem Schalter S reflexionsfreie Abschluss am Anfang der Kabel absorbiert die Reflexe von den Kabelenden. Als Hg-Schalter dient eine kleine Hg-Wippe, die zur Erzielung kleiner geometrischer Abmessungen direkt an die Koaxialkabel gelötet wird. Der Schaltvorgang wird durch Bewegen der Kabel bewerkstelligt. Die Anordnung liefert 1 Impuls/s.

3.2. Kompensation der Kabeldämpfung.

Die Dämpfung der längsten verwendeten Messkabel (70 m, resp. 275 m μ s) reduziert, durch die Verkleinerung der Impulse, die Auflösungszeit der schnellen Koinzidenzstufe und damit die Ansprechwahrscheinlichkeit der Anordnung um rund 25%. Die Kompensation der Dämpfung erfolgt durch Vergrössern der Ausgangsimpulse der Begrenzungsstufe, indem deren Ruhestrom erhöht wird, bis die Auflösungszeit wieder exakt den gleichen Wert hat wie ohne Verzögerungskabel.

Zunächst wurde die pro Meter Messkabel nötige Erhöhung des Ruhestroms (rund 0,25%) nach der symmetrischen Methode (mit

Multipliiertimpulsen nach Fig. 4a und 4b) bestimmt. Als Kriterium für die richtige Kompensation diene an Stelle der mittleren Breite der Apparaturkurve deren Halbwertsbreite, da diese einfacher und genauer (besser als auf 0,1%) gemessen werden kann. Beide sind eng korreliert und unterscheiden sich nur um 0,3%.

Im Verlaufe dieser Messungen zeigte es sich, dass die zur Dämpfungskompensation nötige Erhöhung des Kathodenstroms nicht allein von der Messkabellänge abhing, sondern in geringem Masse auch von der Grösse der Impuls-Amplituden und den Höhen der diskriminierenden Pegel. Das rührt davon her, dass durch die Dämpfung und ihre Kompensation nicht nur die Amplitude, sondern natürlich auch die Form der Impulse ein wenig geändert wird. Aus diesem Grunde kann die symmetrisch ermittelte Dämpfungskompensation nur eine, wenn auch sehr gute, Näherung für den asymmetrischen Fall sein, der bei einer Messung mit verzögerten Koinzidenzen immer vorliegt.

Natürlich ist die Verwendung der asymmetrischen Methode mit Testimpulsen nur gerechtfertigt, wenn diese in Bezug auf die Dämpfungskompensation den Multipliiertimpulsen gleichwertig sind. Um das zu erreichen, wurde ihre Anstiegszeit derjenigen der Multiplier-Impulse*) angepasst. Als Kriterium diene wiederum die Gleichheit der beiden Impuls-Arten am Ausgang des Verstärkers im Koinzidenz-Kanal. Auf diese Weise wurde die geforderte Äquivalenz erreicht, denn ein symmetrisches Experiment ergab für Test- und für Multiplier-Impulse genau dieselbe Dämpfungskompensation. Sogar die Auflösungszeit differierte für die beiden Impulsarten nur um 1,4%.

Die asymmetrischen Kompensationsexperimente wurden für jeden Messpunkt der Verzögerungskurve relativ zum Bezugspunkt bei der Verzögerung D_7 durchgeführt. Um die experimentelle Situation bei der Messung der Lebensdauer noch genauer nachzuahmen, wurde bei einigen Versuchen die zur Aufnahme der „Amplitudenkurve“ (Fig. 4c) dienende Variation D der Messkabel-Länge durch eine entsprechende Variation der Testkabel ersetzt, was jedoch ohne Einfluss auf das Ergebnis blieb. Ferner stimmten die Resultate innerhalb der Messgenauigkeit überein:

- a) vor und nach den Lebensdauer-messungen;
- b) beim Vertauschen der verzögerten mit der unverzögerten Seite der Apparatur;

*) Die geringe Verschiedenheit in den Anstiegszeiten der Impulse der beiden Multiplier wurde bei sämtlichen Testimpulsexperimenten beachtet. Die entsprechenden Unterschiede in Dämpfung und Laufzeit waren aber unmerklich klein.

c) bei der Verwendung von verschiedenen Sorten Testkabel (RG 8U und PTA 59T, vgl. Fig. 5).

Es ergaben sich tatsächlich Unterschiede in der Auflösungszeit in der Grössenordnung von 1% (Tabelle 2), je nachdem die Dämpfungskompensation mit der korrekten asymmetrischen oder mit der nur näherungsweise richtigen symmetrischen Methode durchgeführt wurde. Da die letztere zur Einstellung der Apparatur für die Lebensdauermessungen verwendet worden war, müssen nach Tabelle 2 kleine Korrekturen für unvollständige Dämpfungskompensation angebracht werden. Damit erreicht man schliesslich eine Genauigkeit der Dämpfungskompensation von $\pm 0,1\%$.

3.3. Bestimmung der Kabellaufzeit.

Die Variation der Verzögerung zwischen D_1 und D_7 erfolgte bei den Lebensdauermessungen mit Hilfe von 60 m Messkabel, das in je zwei Teilstücke von 20 m und 10 m aufgeteilt war. Der Laufzeitvergleich der Kabel unter sich geschah nach der symmetrischen Methode mit Multiplierimpulsen (Fig. 4a und 4b). Die beiden 10-m-Kabel wurden miteinander verglichen, ferner die beiden 20-m-Kabel unter sich und mit der Summe der beiden 10-m-Kabel. Derart wurden die Laufzeiten der einzelnen Messkabel auf 0.1 μs genau aneinander angeschlossen. Eine bessere Messgenauigkeit wäre leicht zu erreichen, war aber nicht erforderlich, da der Beitrag an den Fehler der Halbwertszeit auch so vernachlässigbar klein wurde.

Zur Absolutbestimmung der Laufzeit wurde eine Impulsmethode*) verwendet. Dazu wird ein Paar von Testimpulsen hergestellt, deren zeitlicher Abstand gleich gross ist wie die Laufzeit der zu bestimmenden Kabellänge. Der Abstand dieser Testimpulse wird anschliessend in einem Oszillographen mit einer überlagerten Eichschwingung verglichen.

Um den zeitlichen Abstand dieser beiden Testimpulse gleich der Laufzeit für 60 m Messkabel (d.h. $D_7 - D_1$) zu machen, wurde folgendermassen vorgegangen: Man benützt alle drei Impulse A, B, C des Testimpulsgenerators (Fig. 5). Je zwei Impulse davon werden im asymmetrischen Versuch (Fig. 4c) auf die Begrenzungsstufen gegeben. Ihr zeitlicher Abstand T_x wird mit Hilfe der Koinzidenzanordnung derart abgeglichen, dass er der eingeschalteten Verzögerung D_x exakt gleichkommt, und zwar bei dem Paar AB der Verzögerung D_1 , bei dem Paar AC der Verzögerung D_7 . Dabei bleibt A

*) Eine Resonanzmethode dürfte wegen der Dispersion erhebliche Schwierigkeiten bereiten, wie auch DE WAARD²⁶⁾ bei der Beschreibung seiner Impulsmethode anmerkt.

festgehalten. Die Testimpulse B und C bilden dann das gewünschte Paar, dessen zeitlicher Abstand gleich gross ist wie $D_7 - D_1^*$). Ein Vertauschen der Rollen beider Apparaturseiten lieferte exakt denselben Impulsabstand T_∞ .

Zur Abstandsmessung werden die Impulse B und C gemischt und auf den Oszillographen²⁷⁾ (Anstiegszeit 13 μs) gegeben (Fig. 4d). Dort werden sie differenziert, verstärkt und der einen y -Ablenkplatte zugeführt. Die zweite y -Ablenkplatte wird mit der auf 0,02% genau bekannten Eichfrequenz von 204 MHz gespiesen**). Eine Synchronisierung der Eichfrequenz mit dem Testimpuls-Paar war nicht möglich, so dass die Aufnahmen (Fig. 6) bei einmaligem Strahl-

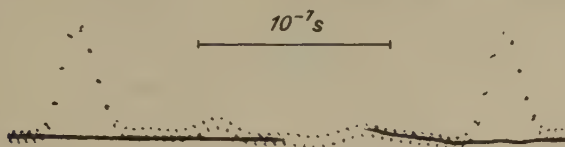


Fig. 6.

Testimpulspaar zur Bestimmung der Kabellauzeit.

Den beiden Testimpulsen, deren Abstand der zu bestimmenden Kabellauzeit gleich gemacht wurde, überlagert man eine Eichschwingung von 204 MHz. Ihre Amplitude wird so gross gewählt, dass sich die abfallenden Flanken der Eichschwingung mit dem Anstieg der Testimpulse gerade zu horizontalen Strecken kompensieren. Diese erscheinen auf dem Oszillographen im Vergleich zu den ursprünglichen Impulsflanken sehr lichtstark. Sie stellen Zeitmarken dar, mit deren Hilfe der Abstand der beiden identischen Impulse durch Abzählen und Interpolieren auf 0,05% genau bestimmt werden kann. (Die horizontalen Strecken an der Impulsbasis stellen die Null-Linie dar.)

durchlauf gemacht werden mussten. Durch Abzählen und Interpolieren der Schwingungen, die zwischen einem Punkt im Anstieg des ersten Impulses und einem Punkt gleicher Höhe im Anstieg des zweiten liegen, lässt sich die Zeitdifferenz auf 0,05% genau bestimmen.

Diese hohe Genauigkeit ist dem Kunstgriff der direkten Überlagerung von Impulspaar und Eichschwingung im richtigen Amplitudenverhältnis zu verdanken (Fig. 6) und setzt voraus, dass die beiden Partner des Impuls-Paares völlig identisch sind. Dies wurde durch Ausmessen der Aufnahmen sowie durch unabhängiges Vertauschen der beiden Begrenzungsstufen und der beiden Testimpulse

*) In einer zweiten Gruppe von Versuchen wurde D_1 durch D_2 ersetzt, was der Messung von 50 m Kabel entspricht.

**) Für die Eichung unseres Frequenznormalen sind wir Prof. J. ROSSEL, J. JSCH und Dr. P. KARTASCHOFF, Universität Neuchâtel und L. S. R. H., zu Dank verpflichtet.

geprüft. Bei der Auswertung der Aufnahmen war auf Einzelheiten zu achten, welche die Bestimmung einer y -Amplitude verfälschen konnten. In erster Linie sind hier Nachoszillationen der Null-Linie vom ersten Impuls her zu nennen, die für den zweiten Impuls die Basis abgeben. Die Basis (sowohl die ungestörte für den ersten wie auch die gestörte für den zweiten Impuls) ist bei jeder Aufnahme mitphotographiert worden. Die Bildverzerrung wurde über den ganzen Schirm hin ermittelt, desgleichen die Nichtlinearität der Verstärkung. Alle diese Grössen haben einen kleinen Einfluss auf die Auswertung.

Die Laufzeitmessung wurde für 50 m und 60 m Messkabel durchgeführt. Beide Messungen umfassten je ca. 30 Aufnahmen und der mittlere Fehler ergab sich aus den Schwankungen in beiden Fällen zu 0,035%. Die Kabellaufzeit pro Meter aus dem 50-m- und dem 60-m-Experiment stimmte auf 0,05% überein. Hieraus folgt, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit unserer Impulse im Messkabel nicht merklich von der insgesamt durchlaufenen Kabellänge abhängt. Ihr Wert beträgt $257,4 \cdot 10^6 \text{ m/s} \pm 0,05\%$, und die Laufzeit pro Meter Kabellänge ergibt sich zu

$$3,885 \text{ } \mu\text{s/m} \pm 0,05\%.$$

Der statistische Fehler von $\frac{0,035\%}{\sqrt{2}} = 0,025\%$ ist auf 0,05% erhöht worden, um die Ungenauigkeit zu berücksichtigen, mit der die Gleichheit der beiden Anstiege des Impuls-Paares feststeht. Schliesslich ist noch festzuhalten, dass bei allen Laufzeitmessungen immer erst die Dämpfungskompensation (siehe 3.2) durchgeführt wurde und stets Impulse genau gleicher Form und Grösse verwendet wurden wie bei den Lebensdauer-Messungen.

4. Messung der verzögerten Koinzidenzen von Cd^{111} .

4.1. Quelle und Szintillatoren.

Als Mutteraktivität wurde In^{111} (vgl. Niveauschema Fig. 7) gewählt. Die verzögerten Koinzidenzen wurden mit Hilfe der Konversionselektronen der 172 keV/247 keV- γ -Kaskade gemessen. Um den Einfluss der in den Abschnitten 2.4 und 4.3 beschriebenen Störeffekte gering zu halten, war es nötig, die Ansprechwahrscheinlichkeit für alle anderen Strahlungen, insbesondere die elektromagnetische, möglichst zu reduzieren. Weiter war ein grosser Raumwinkel anzustreben, um eine ausreichende Häufigkeit der Koinzidenzen zu erhalten.

4.11. Herstellung und Reinheit des In^{111} .

Die Indiumaktivität wurde durch den $(\alpha, 2n)$ -Prozess bei der Bestrahlung von 99,9%*) reinem Silberblech mit α -Teilchen von 52 MeV erzeugt**). Die chemische Abtrennung des aktiven In von Ag (und Cd) geschah, unter Hinzufügung von etwas stabilem In, auf Grund der Unlöslichkeit von $\text{In}(\text{OH})_3$ im Überschuss von NH_4OH . Auflösen in HNO_3 und Fällern mit NH_4OH lieferte nach sechsmaliger

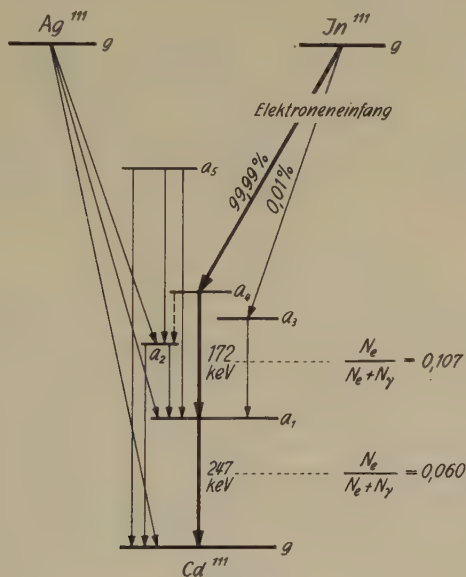


Fig. 7.

Niveauschema von Cd^{111} .

Zusammengestellt nach PREISWERK²²⁾, MCGOWAN *et al.*³²⁾, STELSON und MCGOWAN³³⁾, GRAHAM und BELL¹⁷⁾ und vorliegender Arbeit.

Die Halbwertszeiten der verschiedenen Niveaux betragen:

$\text{In}^{111} g$: 2,81 d	$\text{Cd}^{111} a_2$: $\leq 0,027 \text{ m}\mu\text{s}$
$\text{Ag}^{111} g$: 7,5 d	$\text{Cd}^{111} a_3$: 48 min
$\text{Cd}^{111} g$: stabil	$\text{Cd}^{111} a_4$: (0,25 $\text{m}\mu\text{s}$)
$\text{Cd}^{111} a_1$: 84,1 $\text{m}\mu\text{s}$	$\text{Cd}^{111} a_5$: 0,017 $\text{m}\mu\text{s}$

Wiederholung Indiumnitrat hoher spezifischer Aktivität. Dieses wurde der Formvarfolien wegen noch in säurefreies Indiumchlorid übergeführt. Der $\text{Ag}(\alpha, 2n)\text{In}$ -Prozess wurde verwendet, weil bei der Bestrahlung von Ag mit α -Teilchen^{28) 29)} ausser dem In^{111} ($\tau_{\frac{1}{2}} = 2,81 \text{ d}$) nur kurzlebige In-Isotope ($\tau_{\frac{1}{2}} \leq 7 \text{ h}$) entstehen, nicht aber

*) Die Verunreinigung von 0,1% ist über das ganze periodische System verteilt.

**) Für die Bestrahlungen sind wir Prof. A. H. W. AREN Junior, Instituut voor Kernfysisch Onderzoek, Amsterdam, zu grossem Dank verpflichtet.

das störende In^{114} ($\tau_{\frac{1}{2}} = 50$ d). Bei den andern Herstellungsmethoden (Bestrahlung von Cd mit Protonen oder Deuteronen) wird immer auch In^{114} gebildet*).

Die Abwesenheit von Fremdaktivitäten wurde dadurch kontrolliert, dass der Abfall der In^{111} -Aktivität mit einem Szintillationszähler während und nach den Verzögerungsmessungen über 14 Halbwertszeiten verfolgt wurde. Die Ansprechwahrscheinlichkeit wurde während dieser Zeit von 6 Wochen mit Hilfe eines Cs^{137} -Standardpräparates konstant gehalten. Die Korrektur für Überlagerungsverluste wurde aus der gemessenen Auflösungszeit ermittelt. Es ergab sich innerhalb der statistischen Genauigkeit der Einzelmessung von 0,6% ein ungestörter Exponentialabfall mit der Halbwertszeit $\tau_{\frac{1}{2}} = (2,81 \pm 0,01)$ d, was mit der bisher besten Messung von Mc. GINNIS¹⁶⁾ $\tau_{\frac{1}{2}} = (2,84 \pm 0,03)$ d übereinstimmt.

4.12. Quellträger und Quelle.

Die radioaktive Quelle (Fig. 8) wird von einer Al-Scheibe (Quellträger) von 19 mm Durchmesser und 0,23 mm Dicke gehalten, welche sich zwischen beiden Szintillatoren befindet. Die Al-Scheibe hat den Zweck, die Häufigkeit der Elektronen-Streukoinzidenzen zu vermindern. Eine zentrale Öffnung von 2 mm Durchmesser ist überdeckt von einer Formvarfolie³⁰⁾ von 0,1 mg/cm². Auf ihr Zentrum wird eine Spur der aktiven InCl_3 -Lösung gebracht und nach dem Eintrocknen mit einer zweiten Formvarfolie bedeckt. Das Präparat nimmt eine ungefähr kreisrunde Fläche von 1–2 mm² ein und strahlt etwas asymmetrisch: Während auf der einen Seite der volle halbe Raumwinkel von Strahlung erfüllt ist, wird auf der andern Seite 12–16% der Strahlung durch den Quellträger abgeschirmt.

4.13. Szintillatoren.

Die verwendeten Plastik-Szintillatoren**) haben die Form von dünnen 90°-Hohlkegeln (Fig. 8) mit einem Basisdurchmesser von 16 mm. Diese Form ist gewählt worden, weil sie die Ausnützung des vollen halben Raumwinkels der Quelle gestattet, ohne dass dabei der mittlere Durchstrahlungsweg d_m wesentlich grösser wird als die zur Absorption der Konversionselektronen nötige minimale

*) Für die Herstellung zahlreicher Präparate für unsere Vorversuche möchten wir Dr. E. HEER, ETH., Zürich, herzlich danken.

**) „Sintilon“, National Radiac Inc., Newark 2, (N. J.) USA.

Dicke d_0^*). Damit wird die Registrierwahrscheinlichkeit für elektromagnetische Strahlung tief gehalten, wie das unter 4.1 gefordert wurde. Die Grösse des erfassten Raumwinkels ist bei dieser Anordnung nicht kritisch auf eine kleine Dezentrierung der Quelle und

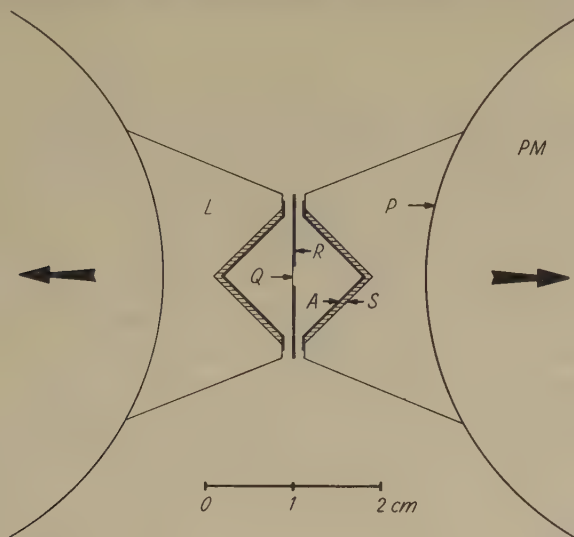


Fig. 8.

Anordnung von Quelle, Szintillator und Lichtleiter.

Die Photomultiplier tragen Lichtleiter und Szintillator und sind in der Pfeilrichtung ausschwenkbar. Dadurch ist sowohl Quellwechsel wie auch Einfügen einer zweiten Quelle zur Messung der zufälligen Koinzidenzen ohne Betriebsunterbruch möglich.

PM Photo-Multiplier.

P Photokathode des Multipliers.

S Plastik-Szintillator, 0,4 mm dick.

L Lichtleiter aus Luzit, der optische Kontakt zwischen *S*, *L* und *P* wird durch Silikon-Fett hergestellt.

A Al-Folie von 1,8 mg/cm² zur Absorption der Auger-Elektronen.

Q Quelle; aktives InCl_3 zwischen zwei Formvarfolien.

R Al-Quellträger, 0,23 mm dick.

Die Abstände zwischen Quellträger und Szintillator sowie die Dicken der Al-Folie (*A*) und des Quellträgers (*R*) sind der Übersicht halber zu gross gezeichnet.

kann gut reproduziert werden, indem der Quellträger auf dem einen Szintillator flach aufliegt, während der andere Szintillator bis auf 0,2 mm (distanziert durch einen Anschlag) daran herangeschoben

*) Der technisch schwierig zu realisierende Optimalfall der halben Hohlkugel liefert $d_m = d_0$. Beim 90°-Hohlkegel wird $d_m = 1,11 d_0$, während bei einer flachen kreisrunden Scheibe bei 80% des halben Raumwinkels $d_m = 2 d_0$, bei 98% des halben Raumwinkels $d_m = 4 d_0$ wird.

werden kann. Die Dicke d_0 der Sintilon-Hohlkegel beträgt auf der rechten Seite 0,36 mm und auf der linken Seite 0,46 mm, was der extrapolierten Reichweite³¹⁾ von Elektronen von 190 keV resp. 218 keV entspricht. Al-Folien ($1,8 \text{ mg/cm}^2$) zur Absorption der Auger-Elektronen bedecken die Innenseite und die Basis der beiden Sintilon-Hohlkegel.

4.2. Messungen.

Die beiden Messungen verwendeten Intervalle der beiden Spektrographen-Kanäle hatten eine Breite von rund 100 keV und waren auf die Maxima der entsprechenden Konversionslinien eingestellt.

4.21. Methode zur Bestimmung der zufälligen Koinzidenzen.

Die zufälligen Koinzidenzen machten bei der grössten Verzögerung D_7 , je nach der verwendeten Präparatstärke, bis maximal 28% der verzögerten aus. Eine zuverlässige Bestimmung war daher sehr wichtig. Dazu dienten zwei etwa gleichstarke In^{111} -Präparate von der in Abschnitt 4.12 beschriebenen Art, mit denen die beiden Szintillatoren separat bestrahlt wurden. Ein symmetrisch zusammengesetzter Absorber aus Schichten von Pb (5 mm), Cd ($2 \times 2 \text{ mm}$), Cu ($2 \times 0,3 \text{ mm}$) und Al ($2 \times 0,5 \text{ mm}$) zwischen beiden Quellen beseitigte die wahren Koinzidenzen. Die eine der Quellen war jeweils das bei der Messung der verzögerten Koinzidenzen benützte Präparat. Die so gemessenen zufälligen Koinzidenzen waren daher lediglich auf Grund der etwas anderen Einzelimpulszahl in einem der beiden Spektrographen-Kanäle auf die Verhältnisse bei der Messung der verzögerten Koinzidenzen umzurechnen. Der Wechsel beider Messarten (verzögerte Koinzidenzen und zufällige Koinzidenzen) war ohne Betriebsunterbruch möglich.

4.22. Messung der verzögerten und der zufälligen Koinzidenzen.

Die Messung der verzögerten Koinzidenzen erfolgte in abgeschlossenen, zeitlich symmetrisch angelegten Messreihen von je etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden Dauer, und umfasste neben der Messung der Einzelimpulse in den Spektrographen-Kanälen diejenige der Koinzidenzen bei sämtlichen vorgesehenen Verzögerungen D_1 bis D_7 . Diese Messzyklen waren deshalb unabhängig von allen langfristigen, d. h. innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stunden linear verlaufenden Schwankungen. Die Messzyklen für verzögerte Koinzidenzen (V) wechselten im Turnus V Z V V V Z V mit den Messzyklen Z ab, in denen die zufälligen Koinzidenzen bei D_1 oder D_7 , sowie die Einzelimpulse, bestimmt wurden. Die Messzeiten für die verschiedenen Verzögerungen waren so vor-

gegeben, dass überall die gleiche statistische Genauigkeit erreicht wurde. Insgesamt betrug die reine Messzeit 70 Minuten pro Messreihe V resp. 30 Minuten pro Messung Z , so dass die Auflösungszeit mit Hilfe der zufälligen Koinzidenzen nur alle $3\frac{1}{2}$ resp. 5 Stunden gemessen wurde. Dies war ausreichend, weil das Auflösungsvermögen der Anordnung (siehe 5.2) sehr konstant war.

Mit der Aktivität aus einer Ag-Bestrahlung wurde jeweils eine Anzahl verschieden starker In-Präparate hergestellt und ca. 240 Stunden lang ohne Unterbrechung gemessen. Rund alle 24 Stunden fand eine Kontrolle der Apparatur statt. Diese umfasste Einzelimpuls- und Koinzidenz-Nulleffekt, eine Überprüfung der Intervallgrenzen der Spektrographen-Kanäle und der richtigen Funktion der hochauflösenden Koinzidenzstufe, sowie eine Nachstellung der Multiplivervielfachung.

4.3. Registrierung unerwünschter Koinzidenzen und Einfluss der Richtungskorrelation.

4.31. Einfluss der Halbwertszeiten der übrigen Niveaux im In^{111} -Zerfall.

Für das Niveauschema (Fig. 7) sei auf die zusammenfassende Darstellung von PREISWERK²²⁾ hingewiesen. Inzwischen ist durch Coulomb-Anregung³²⁾ ein weiteres Niveau a_5 gefunden worden mit einer Halbwertszeit von $0,017 \mu\text{s}$, während sich mit derselben Methode die Halbwertszeit von a_2 zu $\leq 0,027 \mu\text{s}$ ergibt³³⁾, in guter Übereinstimmung mit der halbempirischen Kurve von GRAHAM und BELL¹⁷⁾. Dieser Kurve entnimmt man ebenfalls die Halbwertszeit für a_4 zu nur $0,25 \mu\text{s}$, so dass Störungen unserer Messungen durch a_4 ausgeschlossen wären. Letzterer Wert ist jedoch nicht experimentell überprüft, weshalb wir den möglichen Einfluss des Niveaus a_4 doch einer besonderen Betrachtung unterzogen haben. Die übrigen Niveaux a_2, a_3, a_5 sind sämtliche so kurz- oder so langlebig, dass sie unsere Messung der Halbwertszeit von a_1 ($84,1 \mu\text{s}$) nicht stören.

Das Niveau a_4 entsteht durch Elektroneneinfang, eventuell Positronenemission. Es kann stören, wenn die dabei emittierte Strahlung (Auger-Elektronen, Röntgenstrahlung, innere Bremsstrahlung, Positronen) zur Registrierung gelangt. Die Auger-Elektronen scheiden von vornherein aus, weil sie durch die $1,8 \text{ mg/cm}^2$ Al-Folie absorbiert werden. Die Röntgenstrahlung (K und L), die zwar den Koinzidenz-Kanal zum Ansprechen bringt, besteht aus Quanten so kleiner Energie, dass sie nicht in das Intervall des Spektrographen-Kanals

fällt. Dasselbe gilt für einen Teil der inneren Bremsstrahlung. Trotzdem können diese Strahlungen zur Registrierung einer Koinzidenz Anlass geben, indem der Spektrographen-Kanal entweder durch den Impuls eines Konversionselektrons aus demselben Kernzerfall, oder durch einen rein zufällig eintreffenden Impuls betätigt wird. In diesen Fällen sprechen wir von *irregulärer* Registrierung der Koinzidenz. Von den energiereichen Quanten der inneren Bremsstrahlung und von den Positronen dagegen fällt gemäss ihrer Energie ein Teil in das Intervall des Spektrographen-Kanals; eine entsprechende Koinzidenz wird also *regulär* registriert.

Zur Abklärung, ob ein störender Einfluss des Niveaus a_4 tatsächlich vorliegt, wurden in einem Kontrollversuch alle Koinzidenzen, die zwischen den beiden Konversionselektronen der γ -Kaskade entstehen, durch 0,25 mm Al auf der künstlich verzögerten Seite absorbiert. Diejenigen Koinzidenzen dagegen, die mit dem Niveau a_4 zusammenhängen, werden nur um den Faktor k geschwächt, der sich aus den Absorptionsdaten der beteiligten Strahlungen berechnen lässt. Die Strahlung aus dem Elektroneneinfang ist dabei der unverzögerte und eines der beiden Konversionselektronen der γ -Kaskade der verzögerte Partner der Koinzidenz. Bedeutet nun $x(D)$ die Verzögerungskurve (Zahl der Koinzidenzen als Funktion der Verzögerung), die ohne Absorber aufgenommen wird, und $y(D)$ diejenige im Kontrollversuch für reguläre Registrierung (bei dem die Spektrographen-Kanäle ganz normal eingeschaltet sind), so ist $z(D) = x(D) - k \cdot y(D)$ eine Verzögerungskurve, bei welcher die regulär registrierten Einflüsse des Niveaus a_4 eliminiert sind. Analoge Überlegungen gelten bei dem Kontrollversuch für irreguläre Registrierung, wo der Spektrographen-Kanal auf der Seite des Absorbers ausgeschaltet wird. Die dabei entstehende Verzögerungskurve sei $y'(D)$. Es zeigt sich nun, dass $y(D)$ und $y'(D)$ innerhalb der Messgenauigkeit dieselbe Zeitkonstante des Abfalles besitzen wie $x(D)$. Somit ist die aus $x(D)$ berechnete Halbwertszeit nicht zu korrigieren, nur ihr mittlerer Fehler ist entsprechend dem Messfehler von $y(D)$ und $y'(D)$ zu vergrössern. Einzig der Effekt der Positronen liess sich auf die geschilderte Art nicht ermitteln. Er wurde deshalb auf Grund einer experimentellen oberen Grenze für die Positronenhäufigkeit¹⁶⁾ und der bereits im Abschnitt 2.4 verwendeten oberen Grenze für die Lebensdauer des Niveaus a_4 direkt abgeschätzt.

Aus den geschilderten Versuchen und der Abschätzung des Positroneneffektes ergibt sich, dass die Berücksichtigung des Einflusses des Niveaus a_4 keine Korrektur, sondern nur den geringfügigen Beitrag von 0,1% (Tabelle 3) an den Gesamtfehler liefert.

4.32. Registrierung von momentanen Koinzidenzen.

Bei den kleinen Verzögerungen D_1 , eventuell noch D_2 , besteht die Gefahr der Registrierung momentaner Koinzidenzen. Zwar wurde die Häufigkeit der momentanen Koinzidenzen durch die Anlage des Versuches möglichst reduziert (z. B. Verminderung von Elektronen-Streukoinzidenzen durch den absorbierenden Al-Quellenträger zwischen beiden Szintillatoren). Der kleine verbleibende Rest besteht zur Hauptsache aus momentanen Koinzidenzen, deren einer Partner ein kleiner Impuls ist, d. h. an der Photokathode des Multipliers nur aus einem einzigen Elektron besteht. Solche Impulse treffen im Mittel um die Lebensdauer des angeregten optischen Zustandes des Szintillators (bei Sintilon $8 \mu\text{s}$) verspätet ein. Ihre zeitliche Verteilung ist exponentiell, sie werden deshalb noch bei Verzögerungen erfasst, die ein Mehrfaches der Auflösungszeit betragen. Eine Abschätzung zeigt, dass bei der Verzögerung D_1 noch eine merkliche Wahrscheinlichkeit für die Registrierung solcher Momentankoinzidenzen besteht, während der Messpunkt bei der Verzögerung D_2 innerhalb der nötigen Genauigkeit unbeeinflusst bleibt.

4.33. Richtungskorrelation.

Die Richtungskorrelation der beiden Konversionselektronen, in Verbindung mit der Geometrie der Szintillatoren, bestimmt die „geometrische“ Registrierwahrscheinlichkeit für eine Koinzidenz. Nun ist diese Richtungskorrelation in der verwendeten InCl_3 -Quelle wegen extranuklearer Felder abhängig von der Verzögerung: bei der Verzögerung null hat sie den vollen Wert $A_2(e_K^-, e_K^-) = -0,011^{34)}$, für endliche Verzögerungen nimmt sie ab und verschwindet für die Verzögerung ∞ . Daraus ergibt sich sofort, dass die Registrierwahrscheinlichkeit für Koinzidenzen von der Verzögerung abhängig ist. Aus zweierlei Gründen ist aber dieser Effekt sehr klein: erstens wegen der geringen Grösse von $A_2(e_K^-, e_K^-)^*$, zweitens deswegen, weil die Szintillatoren je nahezu die Hälfte des vollen Raumwinkels der Quelle erfassen. Die entsprechende Berechnung nach LAWSON und FRAUENFELDER³⁵⁾ ergibt, dass die Störung weit unterhalb unserer Messgenauigkeit liegt.

*) Der wesentlich grössere Wert $A_2(\gamma, e_K^-) = -0,296$ stört die Betrachtung nicht, da die (γ, e_K^-) -Koinzidenzen in unserer Anordnung genügend kleine Ansprechwahrscheinlichkeit besitzen.

5. Resultate und Fehlerdiskussion.

Es wurden insgesamt 5 Messungen der Lebensdauer unter verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt (Tabelle 4). Die Verzögerungskurven mit starken Präparaten wurden mit 7 Messpunkten, diejenigen mit schwachen mit 4 Messpunkten aufgenommen. Jedes Experiment ergab die gesuchte Halbwertszeit mit einer Genauigkeit von rund 1%.

5.1. Auswertung.

Aus den Messungen folgt ganz direkt die Häufigkeit der verzögerten Koinzidenzen für die Verzögerungen D_1 bis D_7 . An diesen Werten sind die Korrekturen nach Tabelle 2 anzubringen, deren Ausmass aber in sehr bescheidenem Rahmen bleibt. Die grössere der

Tabelle 2.

Korrekturen der Ordinaten der Verzögerungskurve für Zählverluste und unvollständige Kompensation der Kabeldämpfung (in %).

Ab-schnitt	Effekt	Verzögerung							Mittlerer Fehler der Korrektur
		D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	D_7	
2.3	Zählverluste	0,1	Bezugs-punkt	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	relativer Fehler $\pm 25\%$
3.2	Unvollständige Kompensation der Kabeldämpfung	1,3	0,3	0,6	0,4	0,4	0,0	Bezugs-punkt	absoluter Fehler $\pm 0,1$

Tabelle 3.

Korrekturen und Fehlerbeiträge für die Halbwertszeit des ersten angeregten Zustandes von Cd^{111} (in %).

Abschnitt	Effekt	Korrektur %	Mittlerer Fehler %
2.2	Nachimpulse	-0,05*)	$\pm 0,0$
2.4	korrelierte Impulse . . .	-0,1	$\pm 0,2$
3.3	Kabellaufzeit	—	$\pm 0,05$
4.31	Niveau a_4	0,0	$\pm 0,1$
4.33	Richtungskorrelation . . .	0,0	$\pm 0,0$
Gesamtbeitrag an den mittleren Fehler von $\tau_{\frac{1}{2}}$.			$\pm 0,25$
*) Diese Korrektur stammt von der ersten Lebensdauer-messung (Dez. 1955), bei welcher der Nachimpulseffekt noch nicht vollständig behoben war.			

beiden Korrekturen beeinflusst das Resultat nur um 0,2%. Aus den so korrigierten Messpunkten der Verzögerungskurven wurde die Halbwertszeit für jede der 5 Messungen nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Dabei wurde der erste Messpunkt D_1 (Verzögerung 39 μs) aus den im Abschnitt 4.32 dargelegten Gründen weggelassen. Schliesslich waren noch die Korrekturen nach Tabelle 3 anzubringen. Diese sind noch geringfügiger als diejenigen nach Tabelle 2. Auch der mittlere Fehler des Resultates wird durch die Korrekturen nach Tabelle 2 und 3 nur unwesentlich über den durch die Zählstatistik bedingten Wert hinaus vergrössert.

5.2. Vergleich der experimentellen mit der zu erwartenden Streuung der Messungen.

Im folgenden soll das Verhältnis σ der experimentellen zur berechneten Streuung betrachtet werden. Dabei gilt als theoretisch zu erwartende Streuung derjenige Wert, der sich aus der Zählstatistik und dem mittleren Fehler der Korrekturen errechnet.

Tabelle 4.

Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes von Cd^{111} .
Vergleich der Ergebnisse der einzelnen Versuche.

Nr.	Ausgeführt im	Künstlich verzögerte Seite	Relative Quellstärke	$\tau_{\frac{1}{2}}$ korrigiert nach Tab. 2 und 3 (μs)	Mittlerer Fehler		σ
					ber. (μs)	exp. (μs)	
1	Dez. 1955	links	2	84,7	0,7		$0,95 \pm 0,30$
2	Juli 1956	rechts	2	83,3	0,5		$1,50 \pm 0,30$
3	Juli 1956	rechts	1	85,8	1,0		$1,45 \pm 0,45$
4	Juli 1956	links	2	84,1	0,6		$1,00 \pm 0,30$
5	Juli 1956	links	1	84,0	0,9		$0,80 \pm 0,45$
Zusammenfassung aller Versuche				84,1	0,32	0,46	$1,44 \pm 0,37$
Fehlerbeitrag aus Tabelle 3: 0,25% von 84,1 μs						0,21	
Gesamter mittlerer Fehler						0,5	

Der berechnete mittlere Fehler der Halbwertszeit folgt aus der Zählstatistik und den Fehlern der verzögerungsabhängigen Korrekturen nach Tab. 2. Der experimentelle mittlere Fehler der Halbwertszeit ist aus der Streuung der Messpunkte um die beste Exponentialfunktion bestimmt. σ ist das Verhältnis der experimentellen zur berechneten Streuung und gleichzeitig das entsprechende Verhältnis der mittleren Fehler der Halbwertszeit.

Zunächst hat man die Möglichkeit, die Schwankungen bei unveränderten Versuchsbedingungen zu betrachten, nämlich an der Streuung zwischen den Resultaten der einzelnen Messzyklen einer Mes-

sung (siehe 4.22). Es ergibt sich $\sigma = 1,09 \pm 0,14$ bei der Messung der zufälligen Koinzidenzen, und $\sigma = 0,92 \pm 0,06$ bei der Ermittlung der Halbwertszeit aus der Messung der verzögerten Koinzidenzen. Diese Kontrolle ist wegen der beschränkten Genauigkeit eines einzelnen Messzyklus (rund 4%) nicht sehr scharf.

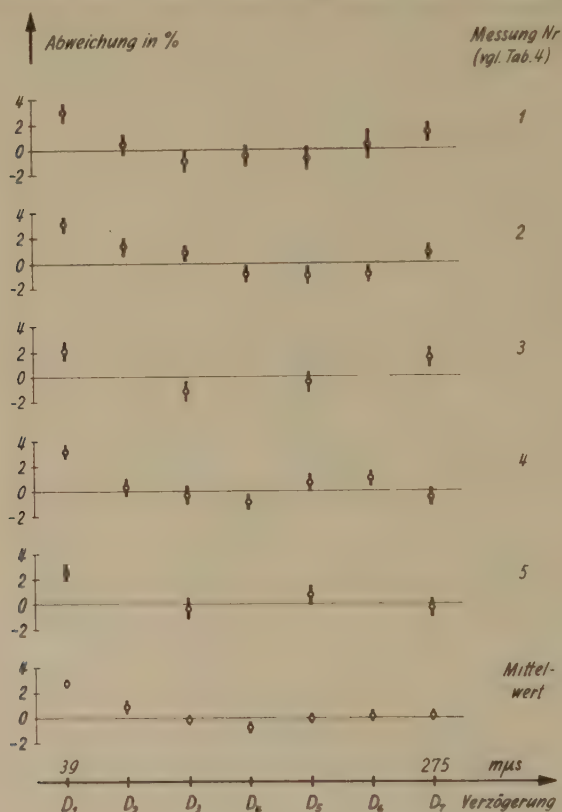


Fig. 9.
Verzögerungskurven mit In^{111} .

Aufgetragen ist die relative Abweichung der Messpunkte von derjenigen Exponentialfunktion, die als beste aus der Summe aller Messungen, unter Weglassung des unsicheren Punktes D_1 , folgt. Die angegebenen Fehlergrenzen bedeuten mittlere Fehler.

Weiter kann man bei Variation der Versuchsbedingungen die Streuung der Halbwertszeit zwischen den 5 vollständigen Verzögerungsexperimenten ermitteln. Es ergibt sich $\sigma = 1,22 \pm 0,43$.

Schliesslich bleibt noch die Streuung der einzelnen Messpunkte um die beste Exponentialfunktion zu betrachten. Ihre σ -Werte sind, ohne Berücksichtigung des verworfenen Punktes D_1 , in Tabelle 4

aufgeführt, und zwar für die 5 einzelnen Messungen und das Gesamtmittel.

Für sämtliche Streuungen ergeben sich Werte, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den erwarteten übereinstimmen ($\sigma = 1$). Daraus folgt, dass ausser den betrachteten Schwankungsquellen keine weiteren anzunehmen sind. Hingegen weicht D_1 , der erste Messpunkt der Verzögerungskurve, tatsächlich (siehe 4.32) in allen 5 Messungen vom Exponentialabfall nach oben ab (Fig. 9). In der zusammenfassenden Darstellung aller Messungen beträgt diese Abweichung 2,8%. Sie ist viermal so gross wie nach der Statistik zu erwarten wäre.

5.3. Ergebnis.

Die Ergebnisse der 5 Versuche finden sich in Tabelle 4 und Fig. 9. Die Tabelle enthält die Werte der Halbwertszeit, wie sie aus jedem Versuch einzeln folgen. In der Figur sind die Messpunkte dementsprechend für alle 5 Messungen einzeln aufgetragen. Die verwendete Darstellung zeigt die relative Abweichung der einzelnen Messpunkte von der Exponentialfunktion, deren Halbwertszeit dem Mittelwert aller Messungen entspricht. Ebenfalls aufgetragen sind die Messpunkte, die bei der Mittelung sämtlicher Messungen entstehen.

Die Mittelung aller 5 Messungen geschieht nach ihrem Gewicht gemäss der *berechneten* Streuung. (Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Korrektur für die Kabeldämpfung allen Messungen gemeinsam ist, wodurch eine geringe statistische Abhängigkeit der Einzelergebnisse entsteht.) Die Fehlerangabe für den Mittelwert hingegen, der das eigentliche Resultat der Untersuchungen darstellt, stützt sich auf die *experimentelle* Streuung der Messpunkte um die Exponentialfunktion und die Fehler der Korrekturen nach Tabelle 3.

Es ergibt sich für die Halbwertszeit des ersten angeregten Zustandes von Cd^{111} und ihren mittleren Fehler

$$\tau_{\frac{1}{2}} = (84,1 \pm 0,5) \text{ m}\mu\text{s}.$$

Die mittlere Lebensdauer wird dementsprechend $(121,3 \pm 0,7) \text{ m}\mu\text{s}$. Sie steht in guter Übereinstimmung mit den neuesten Ergebnissen anderer Autoren, nämlich SIMMS und STEFFEN⁸⁾ $\tau_{\frac{1}{2}} = (84,8 \pm_{0,5}^{0,8}) \text{ m}\mu\text{s}$ und RIETJENS, VAN DEN BOLD und HEYLIGERS⁶⁾ $\tau_{\frac{1}{2}} = (85 \pm 2) \text{ m}\mu\text{s}$.

Herrn Prof. Dr. PAUL HUBER möchten wir unseren besten Dank für die stetige Förderung aussprechen, die er unserer Arbeit angedeihen liess. Herrn Prof. Dr. ERNST BALDINGER danken wir für die wertvollen Ratschläge beim Bau der elektronischen Anordnung. Für die finanzielle Unterstützung der Arbeit sind wir der S. K. A. zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

- 1) M. DEUTSCH und D. T. STEVENSON, Phys. Rev. **76**, 184 (1949).
- 2) M. DEUTSCH und W. E. WRIGHT, Phys. Rev. **77**, 139 (1950).
- 3) F. K. MCGOWAN, ORNL — 952 (1951).
- 4) D. ENGELKEMEIR, Phys. Rev. **82**, 552 (1951).
- 5) R. M. STEFFEN, private Mitteilung, zitiert in AEPPLI *et al.*, Helv. Phys. Acta **25**, 339 (1952).
- 6) L. H. TH. RIETJENS, H. J. VAN DEN BOLD und A. HEYLIGERS, Physica **21**, 899 (1955).
- 7) P. C. SIMMS und R. M. STEFFEN, Bull. Amer. phys. Soc. **1**, 207 (1956).
- 8) P. C. SIMMS und R. M. STEFFEN, Phys. Rev. **108** (1957), im Druck.
- 9) R. E. BELL, R. L. GRAHAM und H. E. PETCH, Canad. J. Phys. **30**, 35 (1952).
- 10) N. SCHAEETTI, Bull. schweiz. elektrotech. Ver. **44**, 989 (1953).
- 11) N. SCHAEETTI, Trans. Instrum. Meas. Conf., Stockholm, 192 (1952).
- 12) N. SCHAEETTI, und W. BAUMGARTNER, Le Vide **6**, 1041 (1951).
- 13) N. SCHAEETTI und W. BAUMGARTNER, Z. angew. Math. Phys. **1**, 268 (1950).
- 14) I. A. D. LEWIS und F. H. WELLS, „Millimicrosecond Pulse Techniques“, p. 246–256 (Pergamon Press, London 1954).
- 15) K. P. MEYER und A. MAIER, Helv. Phys. Acta **27**, 57 (1954).
- 16) C. L. MCGINNIS, Phys. Rev. **81**, 734 (1951).
- 17) R. L. GRAHAM und R. E. BELL, Canad. J. Phys. **31**, 377 (1953).
- 18) G. BERTOLINI, A. BISI, E. LAZZARINI und L. ZAPPA, Nuovo Cimento **11**, 539 (1954).
- 19) E. H. S. BURHOP, J. Phys. Radium **16**, 625 (1955).
- 20) H. BRYSK und M. E. ROSE, ORNL — 1830 (1955).
- 21) M. E. ROSE, vervielfältigte Tafeln der *K*- und *L*-Konversionskoeffizienten.
- 22) P. PREISWERK, in „Beta and Gamma Ray Spectroscopy“, p. 730 (edited by K. Siegbahn, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1955).
- 23) O. HUBER, F. HUMBEL, H. SCHNEIDER und A. DE SHALIT, Helv. Phys. Acta **25**, 3 (1952).
- 24) E. DER MATEOSIAN, Phys. Rev. **92**, 938 (1953).
- 25) R. L. ROBINSON und R. W. FINK, Rev. mod. Phys. **27**, 424 (1955).
- 26) H. DE WAARD, Diss. Groningen, p. 50 (1954).
- 27) P. SCHMID und E. BALDINGER, Helv. Phys. Acta **23**, 478 (1950).
- 28) D. J. TENDAM und H. L. BRADT, Phys. Rev. **72**, 1118 (1947).
- 29) S. N. GHOSHAL, Phys. Rev. **73**, 417 (1948).
- 30) F. GIMMI, E. HEER und P. SCHERRER, Helv. Phys. Acta **29**, 168 (1956).
- 31) „Beta and Gamma Ray Spectroscopy“, loc. cit., p. 19.
- 32) F. K. MCGOWAN, P. H. STELSON und M. M. BRETSCHER, Bull. Amer. phys. Soc. **1**, 164 (1956) und Nucl. Sci. Abstr. **10**, Nr. 24B, 71 (1956).
- 33) P. H. STELSON und F. K. MCGOWAN, Bull. Amer. phys. Soc. **1**, 164 (1956) und Nucl. Sci. Abstr. **10**, Nr. 24B, 71 (1956).
- 34) F. GIMMI, E. HEER und P. SCHERRER, Helv. Phys. Acta **29**, 173 (1956).
- 35) J. S. LAWSON, Jr. und H. FRAUENFELDER, Phys. Rev. **91**, 649 (1953).

Die künstliche Alphaaktivität gammaangeregter Atomkerne

von P. Erdős*), P. Scherrer und P. Stoll (ETH., Zürich).

(12. VIII. 1957.)

Summary. Photon induced alphaemission of nuclei has been investigated with a 32 MeV betatron. The servo-stabilized energy of the betatron was calibrated by means of the reaction $O^{16}(\gamma, n)O^{15}$. The following new reactions have been discovered: $O^{16}(\gamma, n\alpha)C^{11}$, $K^{39}(\gamma, n\alpha)Cl^{34}$, $Rb^{85}(\gamma, n\alpha)Br^{80m}$, $Rb^{87}(\gamma, n\alpha)Br^{82}$, $Sb^{121}(\gamma, \alpha)In^{117m}$, $Ta^{181}(\gamma, \alpha)Lu^{177}$, $Tl^{205}(\gamma, \alpha)Au^{201}$ und $Tl^{205}(\gamma, n\alpha)Au^{200}$. The yields of $15(\gamma, \alpha)$ -reactions have been determined. Special emphasis was laid on heavy nuclei, where the peak of the (γ, α) -cross section does not coincide with the giant resonance of photon absorption. The cross section vs. photon energy was measured for the reactions $Sb^{121}(\gamma, \alpha)In^{117}$, $Tl^{205}(\gamma, \alpha)Au^{201}$ and $Tl^{205}(\gamma, n\alpha)Au^{200}$. The energy spectrum of alpha particles emitted from Cl and Br has been determined by nuclear emulsion techniques. The alpha spectra with a single peak show a low energy tail below the Coulomb barriere height, similar to that observed in cosmic ray spallation stars, thus indicating a lower Coulomb barriere height than calculated using a sharp nuclear boundary at $r = 1,5 \times 10^{-13} A^{1/3}$ cm.

The yield of (γ, α) -reactions, together with the yield of (γ, n) - and (γ, p) -reactions has been plotted as a function of the nuclear charge. In contrast to earlier belief the (γ, p) and (γ, α) yields are fairly constant above $Z = 50$.

I. Problemstellung.

1. Wechselwirkung von Gammaquanten mit den Atomen.

Ein Gammaquant tritt wie folgt in Wechselwirkung mit der Materie:

In der Elektronenhülle der Atome kann das Gammaquant (*a*) seine Energie in Ionisationsarbeit eines Elektrons umwandeln (Photoeffekt) oder (*b*) an den einzelnen Elektronen inkohärente Compton-Streuung erleiden und schliesslich (*c*) im elektrischen Felde eines Elektrons ein Positron-Negatron-Paar erzeugen (Triplett-Erzeugung).

*) Auszug aus der Promotionsarbeit zur Erlangung der Würde eines Dr. sc. nat.

Im (teilweise durch die Elektronenhülle abgeschirmten) elektrischen Felde des Atomkerns kann das Gammaquant (*A*) Positron-Negatron-Paare erzeugen oder (*B*) am Kern kohärente (Thomson) oder inkohärente (Compton) Streuung erleiden oder schliesslich (*C*) durch den Kern absorbiert werden.

Die unter *C* aufgeführten Absorptionsprozesse werden als *Kernphotoeffekte* bezeichnet. Ist die Energie des Gammaquanten kleiner als etwa 100 MeV, so tritt es nicht in Wechselwirkung mit dem Mesonenfeld der Nukleonen.

Die Kernphotoeffekte unter Ausschluss mesonischer Prozesse bilden den Gegenstand des vorliegenden Berichtes. Um von den experimentellen Möglichkeiten zur Untersuchung solcher Kernphotoeffekte ein Bild zu vermitteln, sollen im folgenden die Grössenordnungen der aufgeführten Wechselwirkungen (*a*, *b*, *c*, *A*, *B*, *C*) miteinander verglichen werden.

Der Anteil der verschiedenen Wechselwirkungen ändert sich stark mit der Kernladungszahl der Atome, welche die durch Gammastrahlen durchdrungene Materie bilden, sowie mit der Energie der Gammastrahlen.

Aus diesem Grunde soll der Vergleich der Grössenordnungen der verschiedenen Wechselwirkungen in einem begrenzten Energiebereich und zunächst auch nur für eine bestimmte Kernladungszahl erfolgen.

Der betrachtete Energiebereich soll nach unten durch die Schwellenenergie der meisten Kernphotoeffekte abgegrenzt werden. 5–10 MeV ist der entsprechende Wert. Eine Ausnahme bildet die inelastische Streuung von Gammaquanten an Kernen: Der Schwellenwert dieses Prozesses ist durch die tiefsten Anregungsniveaus der Kerne gegeben, kann somit unterhalb 1 MeV liegen.

Nach oben soll die Grenze des betrachteten Energiebereiches dorthin gelegt werden, wo das Einsetzen mesonischer Prozesse den Kernphotoeffekt zu beeinflussen beginnt. Diese Energie wird auf 70–80 MeV geschätzt¹⁾. Es soll darauf hingewiesen werden, dass mesonische Prozesse nicht erst dann auftreten, wenn die Energie des Gammaquanten die Bildungsenergie der π -Mesonen (140 MeV) überschreitet (d. h. Gammawellenlänge < Mesonenwellenlänge), sondern sobald die Wellenlänge der Gammastrahlung von der Grössenordnung der Dimensionen der Mesonenwolke des Nukleons wird. Die Polarisierbarkeit der Mesonenwolke beginnt in diesem Falle schon eine Rolle zu spielen, und demzufolge ändern sich die Wirkungsquerschnitte der Kernprozesse²⁾.

In dem so abgegrenzten Energiebereich 5—70 MeV gelten für das Element *Sn* mit Kernladungszahl 50 folgende Werte:

Tabelle 1.

Wirkungsquerschnitte verschiedener Gammareaktionen für $Z = 50$ in millibarns.

E MeV	a photoel.	b Compton El.	c Paar El.	A Paar Kerne	B elast. Kernstr.	C Kern. photoeff.
5	90	4000	77	3310	0.09	0.5
10	45	2560	147	6280		1
20	22	1430	219	9350		120
30	15	1070	253	10800		20
70	6.5	530	341	14600	0.01	10
Abhäng.	Z^5	Z	Z	Z^2	Z^2	$Z + N$

Die Formeln für die Berechnung dieser Wirkungsquerschnitte sind der zusammenfassenden Arbeit von BETHE und ASHKIN im „Experimental Nuclear Physics“ Wiley, New York 1953, entnommen. Aus ihnen geht auch die Abhängigkeit der einzelnen Effekte von der Kernladungszahl hervor. Diese Abhängigkeit ist in der letzten Zeile der Tabelle angedeutet. Sie gestattet die Abschätzung der Wirkungsquerschnitte für andere Elemente als *Sn* mit $Z = 50$.

2. Experimenteller Nachweis des Kernphotoeffektes.

Tabelle 1 zeigt, dass der Kernphotoeffekt höchstens wenige Prozente der gesamten Gammaabsorption ausmacht. Aus diesem Grunde ist es äusserst schwierig, die Kernabsorption von Gammaquanten direkt nachzuweisen. Ein direkter Nachweis besteht in der Feststellung der Zahl der Gammaquanten, die aus dem direkten Strahl durch Kernabsorption entfernt werden.

1948 stellten BALDWIN und KLAIBER³⁾ fest, dass der Kernphotoeffekt bei $E_\gamma = 15$ —20 MeV eine sogenannte Riesenresonanz aufweist (s. Tab. 1). 1954 gelang es KOCH und WYCKOFF⁴⁾, in diesem Energiebereich Intensitätsminima des Absorptionsspektrums von Betatron-Gammastrahlen festzustellen, welche mehrere Meter dicke Proben durchquerten. Die Experimente von KOCH und WYCKOFF sind das einzige uns bekannte Beispiel eines *direkten Nachweises* des Kernphotoeffektes. *Indirekte Methoden* haben sich zur Untersuchung dieses Effektes als wirkungsvoller erwiesen. Diese bestehen darin, dass an Stelle des Verschwindens des absorbierten Gammaquanten

(I) die Emission eines Teilchens oder Quanten aus dem absorbierenden Kern registriert wird, oder

(II) das Zurückbleiben eines neuen Kernes nach der Teilchenemission festgestellt wird.

Das Vorgehen (I) liefert die vollständigsten Informationen über den Kernphotoeffekt, indem es die Energie- und Winkelverteilung der emittierten Teilchen zu bestimmen gestattet. Bei der Untersuchung der durch den Kernphotoeffekt induzierten künstlichen α -Radioaktivität $[(\gamma, \alpha)$ -Prozesse] ist man jedoch auf die Methode (II) angewiesen, wie aus dem folgenden Abschnitt hervorgeht.

3. Emissionswahrscheinlichkeiten für Nukleonen und Teilchengruppen.

Durch Absorption eines Gammaquanten gerät der Kern in einen angeregten Zustand. Die Lebensdauer dieses Zustandes ist meistens so gering, dass die Absorption zu einer unmittelbaren Teilchen- oder Quantenemission Anlass gibt. Der Absorptionsquerschnitt σ_γ kann folglich als eine Summe von Emissionsquerschnitten geschrieben werden:

$$\sigma_\gamma = \sigma_{\gamma\gamma'} + \sigma_{\gamma n} + \sigma_{\gamma p} + \sigma_{\gamma \alpha} + \sigma_{\gamma t} + \sigma_{\gamma 2n} + \sigma_{\gamma np} + \sigma_{\gamma n\alpha} + \dots \quad (3.1)$$

Mehrfachprozesse von der Art $(\gamma, \alpha n)$ und $(\gamma, \alpha n)$ lassen sich experimentell nicht unterscheiden. Aus diesem Grunde sollen sie im folgenden als identisch betrachtet werden. Ob die betreffenden Wirkungsquerschnitte dementsprechend mit Gewichtsfaktoren zu versehen sind oder nicht, bleibe dahingestellt.

Die Emission mehrerer Teilchen erfordert die Überwindung grösserer Bindungs- und Coulombenergien. Es ist daher eine allgemeine Regel, dass die Emissionswahrscheinlichkeiten um so kleiner werden, je grösser die Zahl der emittierten Teilchen ist.

Tabelle 2 orientiert über die Grössenordnung der verschiedenen Wirkungsquerschnitte. *Wirkungsquerschnitt soll im folgenden mit WQ abgekürzt werden.*

Tabelle 2.

Charakteristische WQe einiger Kernphotoeffekte in millibarn für $Z = 50$. Die Werte geben das Maximum von $\sigma_{\gamma, \chi}(E_\gamma)$ im Energiebereich 10–70 MeV an.

σ_γ	$\sigma_{\gamma, \gamma'}$	$\sigma_{\gamma, n}$	$\sigma_{\gamma, p}$	$\sigma_{\gamma, t}$	$\sigma_{\gamma, \alpha}$
100	10	90	0.1	—	0.0005

Bei Gammaenergien, die von der Grössenordnung der gesamten Bindungsenergie der Kerne sind, verliert die Aufspaltung des WQ des Kernphotoeffekts in einzelne Emissionsquerschnitte gemäss (3.1) ihren Sinn. Es treten nämlich „splitting“-Prozesse auf. Dieser Ausdruck bezeichnet das Auseinanderbersten des Kernes in eine

grosse Zahl von Neutronen, Protonen und Alphateilchen, eventuell auch grössere Teilchengruppen.

Unsere Untersuchungen betrafen den (γ, α) -Prozess. Aus den Tabellen 1 und 2 gewinnt man für dessen Grössenordnung folgende Werte:

$$\sigma_{\gamma, \alpha} / \sigma_{\gamma \text{ Atom}} = 5 \times 10^{-8} \quad (Z = 50) \quad (3.2)$$

$$\sigma_{\gamma, \alpha} / \sigma_{\gamma \text{ Kern}} = 5 \times 10^{-6} \quad (Z = 50) \quad (3.3)$$

4. *Abhängigkeit der Emissionswahrscheinlichkeiten von der Kernladungszahl des angeregten Kernes.*

In Tabelle 2 wurden die Emissionswahrscheinlichkeiten verschiedener Teilchen am Beispiel eines Kernes mit $Z = 50$ ($A = 120$) verglichen. Betrachtet man Kerne mit verschiedenen Kernladungszahlen, so ist folgendes Verhalten zu erwarten:

Der Wirkungsquerschnitt für die gesamte Kernabsorption nimmt proportional zum Atomgewicht A zu. Dieses Verhalten folgt aus den Summenregeln von LEVINGER und BETHE¹⁾.

Die Bindungsenergie für Neutron, Proton, Deuteron, Triton und Alphateilchen nimmt mit wachsendem Z ab, währenddem die Höhe des Coulomb-Walles für die geladenen Teilchen mit wachsendem Z zunimmt. Das Zusammenspiel dieser zwei Grössen wird für das Verhältnis der Emissionswahrscheinlichkeiten massgebend sein. Dazu kommen noch die Einflüsse der Schalenstruktur des Kernes. Der monotone Verlauf der Photoneutronen- und Photoprotonenwirkungsquerschnitte (s. Fig. 17) zeigt aber, dass diese Einflüsse gering sind.

Unterhalb $Z = 30$ ändern sich die Verhältnisse völlig: Die Bindungsenergien sind keine monotone Funktionen der Kernladungszahl mehr, sondern sind erheblichen Schwankungen unterworfen. Die Emissionswahrscheinlichkeiten sind nicht mehr durch stochastische Prozesse im angeregten Kern bestimmt, sondern durch die Auswahlregeln der Quantenzahlen der einzelnen angeregten Niveaus.

II. Festlegung der Messmethode.

5. *Direkter Nachweis von Neutronen, Protonen und Teilchengruppen.*

Es sei die Aufgabe gestellt, die Teilchen zu registrieren, welche aus einer Probe mit $Z = 50$ durch den Kernphotoeffekt von 30 MeV-Gammaquanten ausgelöst werden.

In einer Richtung, die *nicht* mit der des primären Gammastrahles zusammenfällt, werden Streuquanten, sowie Compton- und Paar-

Elektronen störend auftreten. Unter der Annahme, dass alle Teilchen isotrop aus der Probe emittiert werden, zeigt Tabelle 3, mit wie vielen störenden Teilchen pro Beobachtung zu rechnen ist.

Tabelle 3.

Anzahl störender Teilchen pro Beobachtung des Kernphotoeffektes senkrecht zur einfallenden Gammastrahlrichtung.

Zu beobachten	Ferner liefern			
	Protonen	Neutronen	Elektronen	Gammaquanten
1 Neutron	—	—	500	25
1 Proton	—	10^3	5×10^5	25×10^3
1 Alpha	200	2×10^5	10^8	5×10^6

In der Richtung des primären Strahles und für eine Probe solcher Dicke, die die Gammaintensität auf die Hälfte reduziert*) ($Z = 50$: $d = 1,5$ cm), wird die Anzahl störender Gammaquanten sogar das Hundertfache des Tabellenwertes erreichen.

Zum Nachweis von Neutronen stehen mannigfache Mittel zur Verfügung. Zu erwähnen sind Zählkammern verschiedener Art der Reaktortechnik, Szilard-Chalmers-Kammern (z. B. KMnO_4 -Lösungen) und Stoffe, die durch Neutronen aktiviert werden (In, Rh usw.), sowie alle Mittel die zum Nachweis von Rückstossprotonen dienen.

Protonen konnten mit Ionisationskammern und Kernphotoplatten nachgewiesen werden. Erstere sind bei geeigneter Füllung unempfindlich gegenüber Neutronen, und die Diskrimination gegen Gammainpulse ist gut. Deuteronen und Alphateilchen aus dem Kernphotoeffekt konnten bis heute ausschliesslich mit *Kernphotoplatten* nachgewiesen werden. Nur diese gestatteten eine einwandfreie Unterscheidung von Protonen, Deuteronen und Alphateilchen. Die Elektronen werden durch magnetische Ablenkung von der Platte ferngehalten. Die Kernphotoplatten sind gegenüber Gammaquanten relativ unempfindlich: Teilchenspuren in einem millionenfachen Gammauntergrund lassen sich gut nachweisen.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Neutron, welches 1 cm Emulsionsdicke passiert, ein Rückstossproton auslöst, ist etwa 0,06. Somit ist auch ein hoher Neutronenuntergrund erträglich.

In 17. werden die Ergebnisse von Messungen mit Hilfe von Kernphotoplatten besprochen.

*) Nur zur Auslösung von (γ, n) -Prozessen benützt man derart dicke Proben. Für (γ, p) - und (γ, α) -Prozesse wählt man die Proben dünner als die Reichweite der Protonen bzw. Alphateilchen.

6. Aktivierungsmessungen.

Die Gegenwart einer überwiegenden Anzahl störender Teilchen bedingt, dass die direkten Untersuchungen von (γ, α) -Prozessen mit grossen, oft kaum abschätzbaren Fehlern behaftet sind. Es ist deshalb ein äusserst willkommener Fall, wenn ein stabiles Isotop durch einen (γ, α) -Prozess in ein radioaktives Tochterprodukt verwandelt wird.

Die Radioaktivität lässt sich bei geeigneter Halbwertszeit nach Beendigung der Gammabestrahlung messen. Diese Methode hat folgende Eigenheiten:

a) Kein störender Untergrund von Gammaquanten, Elektronen, Neutronen, Protonen usw.

b) Eventuelles Auftreten von störenden Beta- und Gammaaktivitäten infolge von (γ, γ') , (γ, n) - und anderen Prozessen.

Ferner ist zu erwähnen, dass die Gammastrahlen von Elektronenschleudern oft durch starke Neutronenstrahlen begleitet sind. Es können daher Störaktivitäten auch durch (n, γ) , oder (n, p) -Prozesse entstehen.

Vor der Messung der Aktivität wird das radioaktive Tochterprodukt des (γ, α) -Prozesses von der Muttersubstanz meistens chemisch abgetrennt. Einerseits befreit man sich dadurch von Störaktivitäten, andererseits gelingt es auf diese Art die volumenmässige Konzentration der Aktivität zugunsten der Zählstatistik zu erhöhen.

Aktivierungsmessungen können auch im Falle von (γ, n) , (γ, p) , oder (γ, γ') -Prozessen mit Erfolg angewandt werden. Sie bieten sogar das einzige Mittel, um (γ, γ') -Prozesse nachzuweisen⁵⁾.

III. Durchführung der Messungen.

Im Abschnitt IV werden die Untersuchungen der künstlichen α -Radioaktivität an den einzelnen Elementen beschrieben. Die gemeinsamen Merkmale dieser Untersuchungen sollen im folgenden dargelegt werden.

7. Bestrahlung mit dem Betatron.

Das 32-MeV-Betatron des Zürcher Kantonsspitals wurde zu den Bestrahlungen verwendet. Die Dauer der Bestrahlungen erstreckte sich von einigen Minuten bis auf 10 Stunden. Die zu bestrahlenden Proben wurden in etwa 20 cm Abstand von der Antikathode im homogenen Strahlenfeld des Betatrons in dünnwandigen Aluminiumbehältern von 30 mm Durchmesser und 10–50 mm Länge befestigt. Vorne und hinten am Aluminiumbehälter waren je eine

kreisförmige *Cu*-Folie von 20 μm Dicke und 22 mm Durchmesser sowie eine kreisförmige *Ta*-Scheibe von 0,3 mm Dicke und 23,5 mm Durchmesser als Monitor befestigt.

Es wurden die folgenden Monitorreaktionen verwendet:

$\text{Cu}^{65}(\gamma, n) \text{Cu}^{64}$	12,8 h
$\text{Cu}^{63}(\gamma, n) \text{Cu}^{62}$	10,0 min
$\text{Ta}^{181}(\gamma, n) \text{Ta}^{180m}$	8,1 h

Der Tantalmonitor wies ausser der 8,1-h-Zerfallsperiode noch eine langlebige Aktivität auf ($> 10 d$), welche vermutlich durch Neutroneneinfang entstand. Diese Aktivität wurde jeweils von der Monitorzählrate in Abzug gebracht.

8. Messung der Grenzenergie.

Die Grenzenergie des Betatrons kann dadurch variiert werden, dass die Zeitdauer der Beschleunigung der Elektronen verändert wird. Werden die Elektronen zur Zeit $t = 0$ in die Röhre eingespritzt, so können sie nach einer einstellbaren festen Zeit τ durch

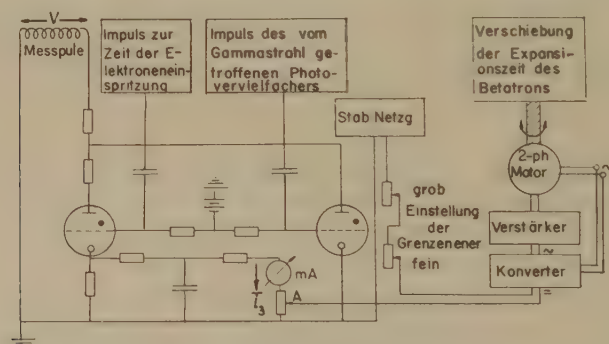


Fig. 1.

Blockschema der Energiestabilisierung des Betatrons.

einen *Expansionsimpuls* auf die Antikathode geworfen werden und erzeugen dort Gammastrahlen.

Die Grenzenergie wird nach folgendem Prinzip gemessen: Am Magnetjoch der Elektronenschleuder ist eine Messspule L angebracht (s. Fig. 1), deren $n = 9$ -Wingungen konzentrisch zur Elektronenbahn in der Kreisröhre verlaufen. In dieser Spule wird eine Spannung V induziert, so dass gilt:

$$\Phi(\tau) = -\frac{1}{n} \int_0^{\tau} V(t) dt \quad (8.1)$$

Es ist $\Phi(\tau)$ — magnetischer Fluss durch eine Windung der Messspule zur Zeit τ . Es ist $\Phi(0) = 0$.

Aus der Theorie des Betatrons ist bekannt, dass der Maximalwert der kinetischen Spannung*) der beschleunigten Elektronen den Wert

$$U(\tau) = \sqrt{\left(\frac{m_0 c^2}{e}\right)^2 + \left(\frac{c}{2\pi R_0} \Phi^*(\tau)\right)^2} - \frac{m_0 c^2}{e}; \quad \Phi^*(0) = 0. \quad (8.2)$$

hat. Dabei bedeuten:

m_0	=	Elektronenmasse
e	=	Elektronenladung
c	=	Lichtgeschwindigkeit
R_0	=	Radius der Elektronenkreisbahn
$\Phi^*(\tau)$	=	Magnetischer Fluss durch die Elektronenkreisbahn am Ende der Beschleunigungsperiode

Der magnetische Fluss Φ , der die Messspule durchsetzt, ist nicht identisch mit dem magnetischen Fluss Φ^* , welcher durch die Elektronenkreisbahn umschlossen wird. Der Quotient Φ/Φ^* wurde durch eine kernphysikalische Eichmessung ermittelt (s. weiter unten), und es ergab sich

$$\frac{\Phi(\tau)}{\Phi^*(\tau)} = 1,377 \quad (8.3)$$

Die Beziehungen (8.1), (8.2) und (8.3) ergeben einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Zeitintegral der in der Messspule induzierten Spannung und der maximalen kinetischen Spannung der Elektronen, somit der Grenzenergie der Gammastrahlen.

Zur näherungsweisen Bestimmung des Zeitintegrals der in der Messspule induzierten Spannung dient der BBC-Megavoltmeter, dessen Schema in Figur 1 als Teil des Blockdiagramms der Energie-stabilisierungsanlage dargestellt ist**). Durch die Verwendung zweier Thyratrons wird erreicht, dass die Integration vom Zeitpunkt der Elektroneneinspritzung in die Kreisröhre bis zu jenem Moment durchgeführt wird, bis die Bremsstrahlungsquanten eine im Strahlengang aufgestellte Photomultiplerröhre treffen.

Eine genaue Durchrechnung des Megavoltmeters⁶⁾ zeigt, dass der zeitliche Mittelwert des Messtromes durch das Milliampèremeter durch den folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$\bar{i}_3(\tau) = -W\Phi(\tau) - \frac{YQ}{2} \left(\frac{\Phi(\tau)}{Q}\right)^2 - \frac{YQ}{8} \left(\frac{\Phi(\tau)}{Q}\right)^4 + \dots + \Omega(\tau, Q). \quad (8.4)$$

*) Kinetische Spannung = kinetische Energie dividiert durch Elektronenladung.

**) Mit Erlaubnis von PD. Dr. R. WIDERÖE, BBC., Baden, veröffentlicht.

Dabei bedeuten τ die Beschleunigungszeit der Elektronen, $\Phi(\tau)$ den Induktionsfluss am Ende der Beschleunigungsperiode und Q den Scheitelwert des Induktionsflusses, d. h. dessen Wert am Ende eines Viertels der Wechselstromperiode der Magnetspeisung. W , Y und Ω sind Konstanten, welche von τ , Q und den Daten der Schaltelemente auf komplizierte Weise abhängen.

Gl. (8.4) tritt nun an Stelle von (8.1). Kombiniert mit (8.2) und (8.3) und nach Einsetzen aller numerischen Werte erhält man den Zusammenhang von Grenzenergie $E_{\max} = eU$ und gemessener Strom

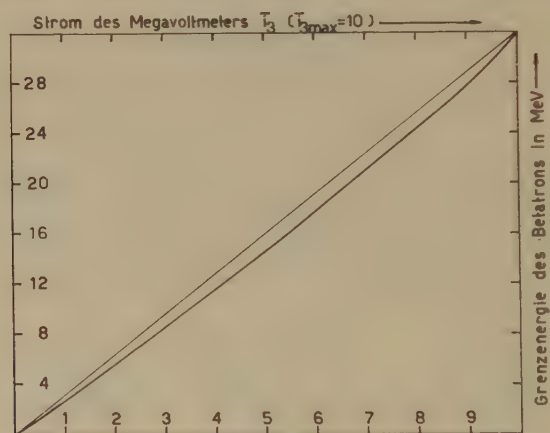


Fig. 2.

Zusammenhang zwischen Ausgangsstrom i_3 des Megavoltmeters und Grenzenergie des Betatrons.

\bar{i}_3 des Megavoltmeters: $E_{\max} = F(\bar{i}_3)$. Dieser Zusammenhang ist in Figur 2 graphisch dargestellt.

Eine Kontrolle ergab, dass der gemessene und berechnete Strom \bar{i}_3 innerhalb 2% Fehlergrenzen übereinstimmen. Ferner wurden durch Kathodenstrahloszillogramme völlige Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Spannungsverläufen festgestellt.

Als besondere Eigentümlichkeit ging aus den Rechnungen hervor, dass das Megavoltmeter ausserstande ist, höhere Grenzenergien anzuzeigen als diejenigen, die um 0,1 MeV unterhalb der maximalen Grenzenergie liegen. Dieser Tatsache wurde bei der Auswertung der Messungen Rechnung getragen.

9. Eichung der Grenzenergie.

Die Beziehung zwischen dem Strom des Megavoltmeters und der Grenzenergie der Gammastrahlen enthält einen unbestimmten numerischen Faktor Φ/Φ^* . Erst nach Bestimmung dieses Faktors

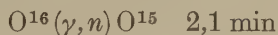
konnte der in Figur 2 dargestellte eindeutige Zusammenhang zwischen den beiden Größen angegeben werden.

Die Bestimmung von Φ/Φ^* besteht darin, dass man für einen bestimmten Ausschlag des Megavoltmeters die zugehörige Grenzenergie der Gammaquanten absolut misst. Diese Absolutmessung ist eine der schwierigsten Aufgaben, welche sich bei kernphysikalischen Messungen an einem Betatron stellt. Sie hat noch keine Lösung gefunden, welche allen Anforderungen bezüglich Genauigkeit genügen würde*).

Für das Zürcher Betatron wurde die maximale Grenzenergie durch Ausmessung des magnetischen Steuerfeldes durch die Herstellerfirma zu $31,5 + 0,5 \text{ MeV}$ bestimmt⁷⁾. Zum selben Ergebnis gelangten TELEGI und EDER⁸⁾ durch Messung der Energie, welche bei der Aufspaltung von Kohlenstoffkernen in drei Alphateilchen durch Gammastrahlen frei wird. Bei diesen Untersuchungen sind allerdings auch Kohlenstoffspaltungen beobachtet worden, welche einer Gammaenergie von $32,5 \text{ MeV}$ entsprechen.

Die maximale Grenzenergie ist linear proportional zur erheblich schwankenden Kraftnetzspannung. Es ist nicht bekannt, bei welcher Netzspannung obige Messungen durchgeführt worden sind.

Ferner kann auch nicht angenommen werden, dass das Verhältnis Φ/Φ^* beim Einsetzen einer neuen Kreisröhre erhalten bleibt. Da seit 1951 mehrmals Röhrenwechsel vorgenommen worden sind und keine neue Eichmessungen vorlagen, wurde eine solche mit Hilfe der Reaktion



durchgeführt.

Figur 3 zeigt die zur Eichmessung verwendete Anordnung⁹⁾. Eine Glasfilternutsche Schott und Gen., Jena 25 G3, von 500 ml Inhalt wurde im Gammastrahlenkegel aufgestellt. Die Nutsche war gefüllt mit destilliertem Wasser. Am unteren Ansatz der Nutsche wurde unter geringem Überdruck Heliumgas eingeleitet, mittels eines Reduzierventils einer Druckflasche entnommen. Das Helium, welches durch die Gammastrahlen nicht aktiviert wird, perlt durch die unzähligen Poren der Filternutsche und reisst das radioaktive O^{15} mit

*) In der Literatur liegen Berichte vor über Messungen mit Paarspektrometern, Compton-spektrometern und kernphysikalischen Methoden. Letztere, die als die zuverlässigsten angenommen wurden, sind in letzter Zeit ebenfalls einer Kritik unterzogen worden. Insbesondere hat sich gezeigt, dass Schwellenwertmessungen systematischen Fehlern ausgesetzt sind, weil die Reaktionsquerschnitte bei der Schwelle sehr flach anwachsen und das Einsetzen der Reaktion wegen dem Untergrund erst bei zu hohen Energien bemerkbar wird. Am zuverlässigsten erscheinen heute Messungen des Resonanzeinfangs in Kernniveaus bekannter Energie.

sich*). Am eingeschliffenen Deckel der Nutsche ist ein 9 m langer Plastikslauch angeschlossen, welcher das Gas zum Zählrohr führt. Der kleine Innendurchmesser der Schlauchleitung (1,8 mm) gestattet bei einem Durchfluss von 10 ml/sec das aktive Gas mit einer Geschwindigkeit von 3,5 m/sec zum Zählrohr zu bringen.

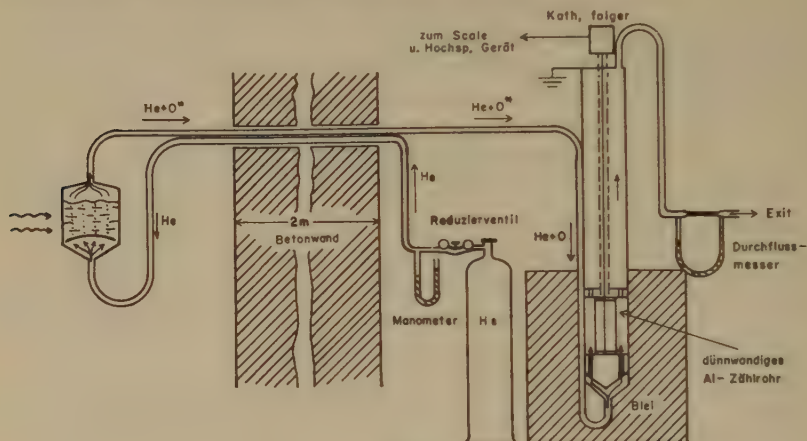


Fig. 3.

Experimentelle Anordnung zur Eichung der Grenzenenergie des Betatrons mittels der Kernreaktion $O^{16}(\gamma, n)O^{15}$.

Das dünnwandige Aluminiumzählrohr befand sich in einem Messingrohr, das einer Orgelpfeife ähnlich ausgebildet war und eine gleichmässige Umspülung des Zählrohrs gewährleistete. Diese Pfeife war ausserhalb des Bestrahlungsraumes in einer 0,1 m dicken Bleiabschirmung aufgestellt, wodurch eine beträchtliche Herabsetzung des Untergrundes erzielt wurde. Der am Ausgang der Pfeife montierte Gasdurchflussmesser und ein an der Gasflasche angebrachtes Quecksilbermanometer ermöglichten es, das regelmässige Funktionieren der Apparatur zu kontrollieren.

Bei konstanter Strahlintensität war die Zählrate während mehrerer Stunden innerhalb 0,5% unveränderlich.

*) Auf die Frage, in welcher chemischen Form das aktive Sauerstoffatom im Gasstrom mitgeschleppt wird, ist nicht näher eingegangen worden. Es handelt sich dabei sicherlich nicht um aktiven Wasserdampf und auch nicht um Wasserstoffperoxyd, denn das Zwischenschalten eines Trocknungsrohres und einer Ausfrierfalle in die Schlauchleitung verminderten die Zählrate nicht. Es kann angenommen werden, dass das aktive O^{15} -Atom durch einen SZILARD-CHALMERS-Effekt aus dem Wassermolekül geworfen wird und in einem 1-, 2- oder 3atomigen Sauerstoffmolekül in den Gasstrom gelangt, denn nach Abschalten der Gammabestrahlung hört der Zustrom von aktivem Sauerstoff auf, obwohl die Halbwertszeit von O^{15} 2,1 min beträgt.

Schrittweise wurde nun die Grenzenenergie des Betatrons von 16 MeV bis zum Maximum variiert und in jeder Einstellung einige Minuten lang verharret. Zu Beginn der Stosszahlregistrierung bei der jeweiligen Energie wurde ein Tantalmonitor in den Strahlengang geschoben. Die Aktivität dieser Monitore wurde nach Beendigung der gesamten Messreihe gemessen und daraus die Strahlungsintensität ermittelt.

Die Auswertung der Sauerstoffaktivierungsmessungen erfolgte nach der Photondifferenzenmethode (s. weiter unten) und ergab den in Figur 4 dargestellten Verlauf.

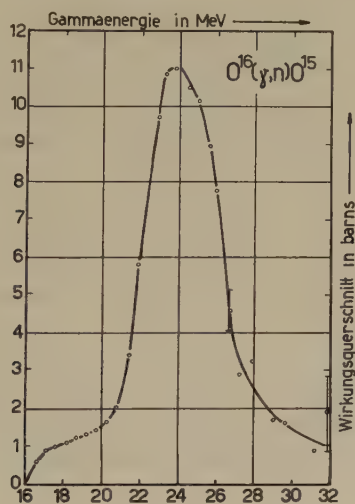


Fig. 4.

Wirkungsquerschnittsverlauf der Reaktion $O^{16}(\gamma,n)O^{15}$, ermittelt am Zürcher Betatron zwecks Eichung der Grenzenenergie.

Aus Absolutmessungen der Saskatchewan-Betatrongruppe (Can. J. Phys., 1950—1954) geht hervor, dass das Maximum des WQ der Reaktion $O^{15}(\gamma,n)O^{16}$ bei $24,0 \pm 0,2$ MeV liegt. Dieses Maximum konnten wir bei 79,0% der Höchstanzeige des MeV-Meters feststellen. Daraus ergab sich

$$\frac{\Phi}{\Phi^*} = 1,377.$$

Die maximale Grenzenenergie des Betatrons wird

$$\underline{E_{\max} = 32,1 + 0,3 \text{ MeV.}}$$

Als Kontrolle wurde die Einsatzenergie E_e der Reaktion $O^{16}(\gamma, n)O^{15}$ bestimmt, definiert durch $\sigma(E_e) = 0,16 \text{ barn} = 1/100 \sigma_{\max}$. Es ergab sich $E_e = 16,1 \pm 0,1 \text{ MeV}$, in völliger Übereinstimmung mit dem von der Saskatchewan-Gruppe gemessenen Wert.

10. Die Stabilisierung der Grenzenergie.

Die Grenzenergie des Betatrons wird durch die Länge der Beschleunigungsperiode der Elektronen sowie durch die Amplitude des Netzstromes bestimmt, welche das Beschleunigungsfeld des Magneten erregt.

Die Dauer der Beschleunigungszeit wird durch den Expansionsstromkreis bestimmt. Dieser besteht im Prinzip aus einer Serieschaltung der Expansionswicklung am Magnetjoch des Betatrons sowie einer Kapazität und einer Thyatronröhre. Im Zündmoment des Thyatrons umlädt sich der Kondensator durch diesen Kreis in dem Sinne, dass der Stromstoss durch die Expansionswicklung das induzierte Magnetfeld verstärkt, das Führungsfeld aber schwächt, somit eine Expansion der Elektronenbahn bewirkt.

Der Zündmoment des Thyatrons wird mittels eines Phasenschiebers variiert, welcher durch eine drehbare Achse betätigt wird.

Die Änderung der Netzstromamplitude verursacht auch bei fest eingestellter Expansion Schwankungen der Grenzenergie, die kurzzeitig einige 100 keV, auf die Dauer bis auf 1 MeV betragen können.

Es wurde eine Stabilisierungsvorrichtung gebaut, welche eine *Konstanthaltung der Grenzenergie* über die längste Bestrahlungsdauer ($\sim 10 \text{ h}$) auf $\pm 30 \text{ keV}$ gestattete. Das Blockschema der Stabilisierung ist in Figur 1 dargestellt.

Die Ausgangsspannung von etwa 15 V des Megavoltmeters (s. Fig. 1, Punkt A) und die Ausgangsspannung eines stabilisierten Netzgerätes ergeben an einer rein Ohmschen Brückenschaltung eine positive oder negative Spannungsdifferenz. Bei einer Grenzenergie von 30 MeV und einer Energieschwankung von 10 keV beträgt diese Spannungsdifferenz 5 mV. Diese wird durch einen Brown Converter in ein 50-Hertz-Wechselspannungssignal umgewandelt, welches durch einen Brown-IX-Verstärker*) vergrößert zur Erregung des einen Feldes eines Zweiphasenmotors dient. Das andere Feld wird durch den Netzstrom erregt. Zu diesem zweiten Feld in fester Phasenbeziehung arbeitet der Converter, welcher als ein mechanischer Umpoler wirkt. Dadurch wird erreicht, dass zwischen den zwei Feldern des Motors eine Phasenverschiebung von ca. 0°

*) Herrn Prof. ED. GERECKE danke ich herzlich für die Überlassung des Verstärkers.

bzw. 180° besteht, je nach dem Vorzeichen der Spannungsdifferenz an der Brücke. Durch diese Phasenverschiebung wird der Drehsinn des Motors bestimmt. Der Motor dreht durch eine Gummikupplung die Achse des Phasenschiebers, der den Expansionszeitpunkt bestimmt.

Es sei darauf hingewiesen, dass der beschriebene Energiestabilisator darauf beruht, dass das Zeitintegral einer an einer festen Messspule induzierten Spannung als ein Mass der Grenzenergie der Elektronen verwendet wird. Ein solches System — sei es servomechanisch, wie im vorliegenden Fall, oder elektronisch — eignet sich vorzüglich zur Bestimmung von Aktivierungskurven, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt werden. Diese Stabilisierung reicht aber nicht aus, falls man die Feinstruktur von Aktivierungskurven untersuchen, d. h. einzelne Kernniveaus feststellen will. Die Elektronenbahn führt nämlich im Gegensatz zur Messspule eine radiale Bewegung aus und erfährt — insbesondere während der Expansion — einen Zuwachs des beschleunigenden magnetischen Flusses, welcher durch die Messspule nicht erfasst werden kann*).

11. Die Photon-Differenzmethode.

Das Betatron strahlt gleichzeitig Photonen verschiedener Energie aus. Es ist daher unmöglich den WQ eines Kernphotoeffektes für eine wohlbestimmte Photonenenergie direkt zu bestimmen. Führt man Bestrahlungen mit schrittweise veränderten Grenzenergien durch, so lässt sich die *Aktivierungskurve* $y(E_n)$ der Reaktion bestimmen (für die Definition der Aktivierung siehe Gl. (11.7)).

Aus dieser Aktivierungskurve lässt sich durch die Photondifferenzenmethode der Wirkungsquerschnittsverlauf der Reaktion näherungsweise berechnen.

Es sind zwei Photondifferenzenmethoden ausgearbeitet worden¹¹⁾¹²⁾. Die Methode von KATZ und CAMERON ist für unsere Zwecke am besten geeignet. Die von diesen Autoren angegebenen Tabellen enthalten Faktoren, die durch die Ansprechwahrscheinlichkeit einer speziellen Ionisationskammer bedingt sind, und zudem erstrecken sie sich nur bis 27 MeV. Wir haben deshalb Tabellen berechnet³⁹⁾, die sich direkt auf das Schiff'sche Bremsstrahlungsspektrum beziehen und in Verbindung mit einer beliebigen Strahlungsintensitätsmessmethode verwendet werden können. Sie sind bis zu einer Grenzenergie von 32 MeV berechnet worden.

*) Einem Vorschlag von v. ARX und JAMNIK folgend, wird gegenwärtig ein Integrator-Expansionssystem mit Superexpansion konstruiert, welches diesen Mangel zum grössten Teil beheben soll.

Die rechnerische Bestimmung eines WQ -Verlaufs zerfällt in zwei Teilprobleme. Das erste besteht in der Berechnung der Gammastrahlintensität aus der Anzeige eines Monitors, das zweite in der Berechnung des WQ -Verlaufs.

Verwendet man als Strahlenmonitoren die Aktivitäten von Ta^{180} 8,2 h; Cu^{62} 10,1 min; und Cu^{64} 12,9 h, so lässt sich die Strahlintensität mit den folgenden rechnerischen Hilfsmitteln bestimmen:

Die Intensität der Bremsstrahlung in der Strahlrichtung wird durch die Formel von SCHIFF wiedergegeben¹²⁾:

$$f(E, E_n) = \text{const.} [2(1-\zeta)(\ln \alpha - 1) + \zeta^2 \ln(\alpha - \frac{1}{2})] \quad (11.1)$$

$$\alpha^2 = \frac{\alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2} \quad (11.2)$$

$$\alpha_1 = 2 E_n \frac{1-\zeta}{\mu \zeta} \quad (11.3)$$

$$\alpha_2 = C Z^{-1/3} \quad (11.4)$$

$$\zeta = \frac{E}{E_n} \quad (11.5)$$

$f(E, E_n)$ = stellt die Anzahl der pro cm^2 , MeV und sec einfallenden Photonen der Energie E , bei der Grenzenergie E_n des Gammaspektrums dar

μ = Ruheenergie des Elektrons

E = Energie des Photons

E_n = Energie des Elektrons

Z = Kernladungszahl des Antikathodenmaterials

C = 191

Bei der Herleitung dieses Ausdrucks sind die Vielfachstreuung und die Strahlungsverluste in der Antikathode vernachlässigt worden. Der Wert der Konstanten C wurde durch SCHIFF aus der Bethe'schen Theorie der Bremsstrahlung bei vollständiger Abschirmung genauer zu $C = 111$ bestimmt. Trotzdem stimmt $f(E, E_n)$ in der obigen Form sehr gut mit den gemessenen Spektren überein. Da unsere Antikathode aus Platin bestand, wurde $Z=78$ angenommen*).

Die Tabellen³⁹⁾ können auch dann unverändert angewandt werden, wenn für Z und C andere Werte angenommen werden. JOHNS et al. haben am Beispiel der Reaktion $Cu^{63}(\gamma, n) Cu^{62}$ gezeigt, dass die Wirkungsquerschnitte nicht empfindlich von C abhängen¹³⁾.

Im Laufe der Berechnungen zeigte es sich, dass die Formel (11.1) für $E > E_n - 1$ MeV ungenau wird, da die Voraussetzungen für ihre Gültigkeit nicht mehr erfüllt sind**). Die berechnete Intensität

*) Es ist gefunden worden (E. HISDAL, Phys. Rev. **105**, 1821 (1957), dass die obige Form des Spektrums eine bessere Approximation an das für Vielfachstreuung korrigierte Spektrum darstellt, als das sog. integrierte Spektrum.

**) Herrn Prof. L. I. SCHIFF verdanke ich aufklärende Bemerkungen über diesen Punkt.

sinkt schon 0,4 MeV unterhalb E_n auf Null ($15 \text{ MeV} \leq E_n \leq 22 \text{ MeV}$). Um Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren zu erreichen, wird deshalb als Grenzenenergie E_n im folgenden die Nullstelle der Intensität betrachtet.

Unter $I(E, E_n)$ verstehen wir die flächennormierten Schiff'schen Spektren

$$I(E, E_n) = \frac{\dot{f}(E, E_n)}{E_n \int_0^{E_n} \dot{f}(E, E_n) dE} \quad (11.6)$$

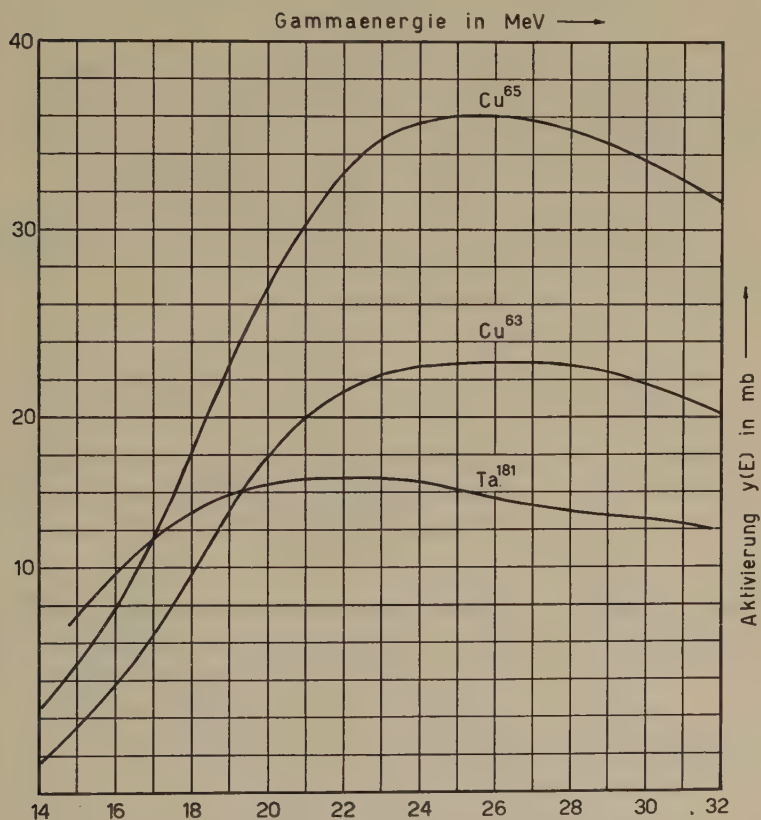


Fig. 5.

Aktivierung der Monitorreaktionen, durch graphische Integration bestimmt.

$I(E, E_o)$ ist in Figur 5 dargestellt. Ist $\sigma(E)$ der WQ des Kernphotoeffekte, und E_n die Grenzenenergie, so soll als Aktivierung die Grösse

$$y(E_n) = \int_0^{E_n} \sigma(E) I(E, E_n) dE \quad (11.7)$$

bezeichnet werden. Sie hat die Dimension einer Fläche, wie der WQ . Sie lässt sich experimentell bestimmen.

Das Integral (11.7) wird in eine Summe umgewandelt. Zu diesem Zweck teilen wir das Energieintervall $0 - E_n$ in n gleiche Teile ΔE . Dann ist

$$y(E_n) = \Delta E \sum_{k=0}^{n-1} \sigma(E_k) I(E_k, E_n) \quad (11.8)$$

$$\Delta E = \frac{E_n}{n} \quad E_k = (k + \zeta) \Delta E \quad 0 > \zeta > 1 \quad (11.9)$$

$$k = 0, \dots, n-1$$

Die Differenz zweier Aktivitäten mit den Grenzenenergiewerten E_n und $E_n - \Delta E$ ist:

$$\Delta y_{n-1} = y(E_n) - y(E_n - \Delta E) = \Delta E \sum_{k=0}^{n-2} \sigma(E_k) \times$$

$$\times \{I(E_k, E_n) - I(E_k, E_n - \Delta E)\} + \Delta E \sigma(E_{n-1}) I(E_{n-1}, E_n) \quad (11.10)$$

Daraus ergibt sich mit der Definition

$$\sigma_{n-1} = \Delta y_{n-1} Q_{n-1} = \sum_{k=0}^{n-2} \sigma_k b_{kn} \quad (11.11)$$

$$Q_{n-1} = \frac{1}{\Delta E I(E_{n-1}, E_n)} \quad (11.12)$$

$$b_{kn} = \frac{I(E_k, E_n) - I(E_k, E_n - \Delta E)}{I(E_{n-1}, E_n)} \quad (11.13)$$

Wir benutzten Tabellen der Werte a und b , zusammengestellt für $\Delta E = 1 \text{ MeV}$, $\zeta = 1/2$, also $E_{n-1} = (n - 1/2) \Delta E$, $k = 0, \dots, n$. $n = 15, \dots, 31$.

12. Experimentelle Bestimmung der Aktivierung.

Es bezeichne:

- $N(t)$ Gesamtzahl aktivierter Kerne in der Probe zur Zeit t .
 $\sigma(E)$ Wirkungsquerschnitt des Ausgangskernes für die Produktion des aktiven Kernes.
 n_0 = Anzahl Kerne in der Probe.
 $\lambda = \ln 2/\tau$ = Zerfallskonstante des aktiven Kernes.
 $f(E, E_n; t)$ = Strahlungsintensität zur Zeit t , definiert im Abschnitt 11.
 T = Bestrahlungsdauer.

Mit Hilfe dieser Bezeichnungen schreibt sich die Entstehungsrate der aktiven Kerne in der bestrahlten Probe als

$$\frac{dN}{dt} = n_0 \int \sigma(E) f(E, E_n; t) dE - \lambda \cdot N(t) \quad (12.1)$$

Integrale über die Energie E sind im folgenden immer von 0 bis E_n zu erstrecken.

Unter der Annahme, dass die Grenzenergie und die Form des Bremsstrahlungsspektrums zeitlich unverändert sind, ergibt die Integration dieser Differentialgleichung

$$N(t) = n_0 e^{-\lambda t} \iint \sigma(E) f(E, E_n; u) e^{\lambda u} du dE \quad (12.2)$$

Die Aktivierung, ausgedrückt mit der momentanen Intensität, ist

$$y(E_n) = \left(\int f(E, E_n; t) dE \right)^{-1} \int \sigma(E) f(E, E_n; t) dE \quad (12.3)$$

Das Energieintegral in (12.2) kann somit durch

$$y(E_n) \cdot \int f(E, E_n; t) dE$$

ersetzt werden und ergibt

$$N(t) = n_0 e^{-\lambda t} y(E_n) \iint f(E, E_n; t) e^{\lambda u} du dE \quad (12.4)$$

Die zur Zeit $t > T$ gemessene und auf die Zeiteinheit bezogene Stosszahl der aktivierten Kerne beträgt

$$S(E_n; t) = -\frac{dN}{dt} \cdot K \quad (12.5)$$

wobei in der Konstanten K die Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählrohrs, Raumwinkel, Quellenabsorption und Rückstreuung berücksichtigt werden.

Die Stosszahl ist nach (12.4):

$$S(E_n; t) = -K \frac{dN}{dt} = K \lambda n_0 e^{-\lambda t} y(E_n) \int_0^{E_n} \int_0^{\tau} f(E, E_n; u) e^{\lambda u} du dE \quad (12.6)$$

Bei zeitlich konstanter Strahlungsintensität

$$f(E, E_n; t) = f(E, E_n)$$

vereinfacht sich (12.6) und ergibt folgenden Zusammenhang zwischen Aktivierung und Stosszahl

$$y(E_n) = \frac{S(E_n, t)}{K n_0 e^{-\lambda t} [e^{\lambda \tau} - 1] \int f(E, E_n) dE} \quad (12.7)$$

Die Formeln (12.1) bis (12.7) gelten auch für die *mitbestrahlte Monitorsubstanz, welche mit dem Index m bezeichnet werden soll*. Für die Monitore Ta^{181} , Cu^{63} und Cu^{65} ist $\sigma(E)$ für den (γ, n) -Prozess bekannt, somit konnte die Aktivierung $y_m(E)_n$ gemäss (12.3) durch graphische Integration berechnet werden. Sie ist als Funktion der Grenzenergie E_n in Fig. 5 dargestellt. Damit wird die Aktivierung der zu untersuchenden Photospaltung

$$y(E_n) = y_m(E_n) \cdot \frac{S(E_n, t) n_{0m} K_m F_m(t)}{S_m(E_n, t) n_0 K F(t)} \quad (12.8)$$

wobei folgende Abkürzung eingeführt wird:

$$F(t) = e^{-\lambda t} [e^{\lambda t} - 1] \quad (12.9)$$

Als erster Strahlenmonitor wurde eine $15 \mu\text{m}$ dicke Cu-Folie benutzt und deren Stosszahl in derselben Geometrie gemessen, als die des zu untersuchenden Präparates. Letzteres lag von der bestrahlten Substanz chemisch abgetrennt als dünne Schicht vor: Selbstabsorption und Rückstreuung traten keine auf. Die Selbstabsorption und Rückstreuung der Cu-Folie kompensieren sich gerade¹⁴⁾, so dass gilt

$$\frac{n_0 \text{CuX} \cdot K_{\text{CuX}}}{n_0 K} = \frac{i_{\text{CuX}} f_{\text{CuX}} N_{\text{CuX}}}{i \cdot f \cdot N}, \quad \text{CuX} = \begin{cases} \text{Cu}^{63} \\ \text{Cu}^{65} \end{cases} \quad (12.10)$$

N = Gesamtzahl Atome des bestrahlten Elementes

i = Isotopenanteil

f = Anteil der registrierbaren Strahlung des Isotops, welches durch den Kernprozess entsteht

Folgende Werte wurden verwendet:

	i	f
Cu^{63}	0,69	1
Cu^{65}	0,31	0,58

Als zweiter Strahlenmonitor wurde die Aktivität von Ta^{180} benutzt, erzeugt durch $\text{Ta}^{181}(\gamma, n)\text{Ta}^{180}$. Für die sättigungsdicke Ta-Scheibe gilt¹⁵⁾:

$$\frac{n_0 \text{Ta} K_{\text{Ta}}}{n_0 K} = \frac{2\varphi_{\text{Ta}} Q_{\text{Ta}} \bar{R}_{\text{Ta}}}{A_{\text{Ta}}} \cdot \frac{i_{\text{Ta}} f_{\text{Ta}} L}{i f N} \quad (12.11)$$

Da bedeuten:

φ = Die dem Zählrohr zugewandte Fläche der Monitorscheibe

A = Atomgewicht des Monitors

L = Loschmidt'sche Zahl

a = Experimentell bestimmte Proportionalitätskonstante¹⁵⁾

\bar{R} = Mittlere Reichweite der β -Strahlung

Es wurden nur die Elektronen der 0,61- und 0,71-MeV- β -Spektren¹⁶⁾ registriert, somit gilt:

	i	f	A	a	R
Ta ¹⁸¹	1	0,21	181	0,23	0,052 gr/cm ²

13. Korrektur der Aktivierung wegen Intensitätsschwankungen.

Da die Photonenintensität während der Bestrahlung schwankt, ist der Übergang von Gl. (12.6) zu Gl. (12.7) nicht zulässig. Die mittels dem Ausdruck (12.7) berechnete Aktivierung $y(E_n)$ bedarf einer Korrektur.

Zur relativen Intensitätsmessung verwendeten wir eine *Ionisationskammer*, deren Strom in Zeitabständen von 5 min notiert wurde. Mittels dieser Werte berechnet sich die Korrektur wie folgt:

Die Bestrahlungszeit T wird in N Intervalle τ von der Länge der Halbwertszeit der bestrahlten Substanz plus ein erstes Intervall der Länge $0 \leq x < \tau$ eingeteilt

$$T = x + N \tau \quad (13.1)$$

Bezeichnen wir mit X_k den abgelesenen Mittelwert der Anzeige der Ionisationskammer im k -ten Zeitintervall $x + (k-1)\tau \leq t \leq x + k\tau$:

$$X_k = X_k(E_n) = \frac{1}{\tau C} \int_{x+(k-1)\tau}^{x+k\tau} du \int f(E, E_n; u) dE \quad (12.2)$$

$$C = C(E_n) = \text{Proportionalitätskonstante}$$

Dann wird (12.6) zu

$$S(E_n, t) = K \lambda n_0 e^{-\lambda t} y(E_n) C \left[e^{\lambda x} \sum_{k=1}^N 2^{k-1} X_k + (e^{\lambda x} - 1) X_0 \right] \quad (13.3)$$

Damit wird die Aktivierung

$$y(E_n) = \frac{S(E_n, t)}{K n_0 e^{-\lambda t} C [e^{\lambda x} \sum 2^{k-1} X_k + (e^{\lambda x} - 1) X_0]} \quad (13.4)$$

Analoge Ausdrücke gelten für den Monitor, wobei jedoch die Intervalleinteilung eine andere ist: M Zeitintervalle der Länge τ_m , beginnend mit $0 \leq y < \tau_m$ und der Mittelwert der Anzeige soll im Intervall τ_{m1} mit Y_1 bezeichnet werden. Dann ist

$$y(E_n) = y_m(E_n) \cdot \frac{S(E_n, t) e^{-\lambda m t} K_m n_{0m} e^{\lambda m y} \sum 2^{l-1} Y_l + (e^{\lambda m y} - 1) Y_0}{S_m(E_n, t) e^{-\lambda t} K n_0 e^{\lambda x} \sum 2^{k-1} X_k + (e^{\lambda x} - 1) X} \quad (13.5)$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit Formel (12.8), so erhält man den Faktor, womit die Aktivierung $y(E_n)$ zu multiplizieren ist, um wegen den Intensitätsschwankungen zu korrigieren. Die Aktivierung wird:

$$y(E_n)_{\text{kor.}} = y(E_n) \frac{e^{\lambda \tau} - 1}{e^{\lambda_m \tau} - 1} \cdot \frac{e^{\lambda_m \nu} \sum 2^{l-1} Y_l + (e^{\lambda_m \nu} - 1) Y_0}{e^{\lambda x} \sum 2^{k-1} X_k + (e^{\lambda x} - 1) X_0} \quad (13.6)$$

Es ist zweckmässiger, die Bestrahlungszeit als ganzzahliges Vielfaches der Halbwertszeit des Präparats (oder des Monitors) zu wählen: dann wird die Korrektur einfacher.

14. Die Bestimmung der Ausbeute.

Mit der Methode der Aktivierungsmessung bestimmt man das Verhältnis (s. Gl. (12.8)):

$$\frac{S(E_n, t) n_{0m}}{S_m(E_n, t) n_0} \frac{K_m F_m(t)}{KF(t)} = \frac{\int \sigma(E) f(E, E_n) dE}{\int \sigma_m(E) f(E, E_n) dE} \quad (14.1)$$

Unter der Ausbeute A der Reaktion verstehen wir die Anzahl Kernphotospaltungen pro Mol und pro röntgen:

$$A \equiv \frac{L \int \sigma(E) f(E, E_n) dE}{\int g(E, E_n) dE} \quad (14.2)$$

$g(E, E_n)$ = Intensität der Photonen der Energie E in röntgen pro sec und MeV.

$f(E, E_n)$ = (Def. s. Abschnitt 11).

Die Ausbeute A entspricht dem von vielen Autoren gebrauchten yield/mol r . Aus Gl. (14.1) folgt durch Einsetzen in Gl. (14.2)

$$A = \frac{S(E_n, t) n_{0m}}{S_m(E_n, t) n_0} \frac{K_m F_m(t)}{KF(t)} \frac{L \int \sigma_m(E) f(E, E_n) dE}{\int g(E, E_n) dE} \quad (14.3)$$

Der Quotient

$$C_m = \frac{L \int \sigma_m(E) f(E, E_n) dE}{\int g(E, E_n) dE} \quad (14.4)$$

ist für eine bestimmte Grenzenergie eine Konstante des betreffenden Monitors. Für die Grenzenergie 32 MeV erhält man durch graphische Integration folgende Zahlenwerte

m	C_m
Cu ⁶⁵	$7,35 \times 10^6 / \text{Mol } r$
Cu ⁶³	$4,72 \times 10^6 / \text{Mol } r$
Ta ¹⁸¹	$3,27 \times 10^6 / \text{Mol } r$

Die in Tabelle 11 angegebene Ausbeutewerte sind mit C_m von Cu^{65} erhalten.

Als integrierten WQ bezeichnet die Literatur den Wert des Integrals

$$J = \int_0^{E_n} \sigma(E) dE \quad (14.5)$$

Dieser Wert besitzt ein grosses kernphysikalisches Interesse, kann aber nur dann ermittelt werden, wenn der WQ -Verlauf $\sigma(E)$ bekannt ist. In den meisten der hier behandelten Fälle ist das nicht bekannt. Aus Aktivierungsmessungen geht (s. Gl. (14.1)) das Integral

$$J' = \int \sigma(E) f(E, E_n) dE = G \int \sigma_m(E) f(E, E_n) dE \quad (14.6)$$

hervor, wo G die durch das Experiment bestimmte Grösse

$$G = \frac{S(E_n, t) n_{0m}}{S_m(E_n, t) n_0} \frac{K_m F_m(t)}{KF(t)} \quad (14.7)$$

und der Index m den Monitor bezeichnen. Um aus J' einen Ausdruck zu erhalten, welcher den integrierten WQ J approximiert, benützen wir die Tatsache, dass $\sigma(E)$ und $\sigma_m(E)$ Glockenkurven ähnlich sind und $I(E, E_n)$ eine langsam veränderliche Funktion von E ist, und schreiben

$$\begin{aligned} \int \sigma(E) f(E, E_n) dE &\simeq f(\hat{E}) \int \sigma(E) dE \\ \int \sigma_m(E) f(E, E_n) dE &\simeq f(\hat{E})_m \int \sigma_m(E) dE \end{aligned} \quad (14.8)$$

wo \hat{E} die Energie bedeutet, bei der $\sigma(E)$ sein Maximum annimmt. Setzt man die Näherungen (14.8) in (14.6) ein, so erhält man:

$$\sigma_{\text{int}} = \int \sigma(E) dE \simeq G \frac{f(\hat{E}_m)}{f(\hat{E})} \cdot \int \sigma_m(E) dE \quad (14.9)$$

Für den Monitor Cu^{65} benützten wir die folgenden Werte

$$\begin{aligned} \int_0^{32 \text{ MeV}} \sigma_{\text{Cu}^{65}}(E) dE &= 1,1 \text{ MeV mb} \\ \hat{E}_{\text{Cu}^{65}} &= 18 \text{ MeV} \end{aligned} \quad (14.10)$$

Die im nachfolgenden Text als σ_{int} angegebenen Werte sind durch die Näherung (14.9) und mit Cu^{65} als Monitor berechnet worden. Sie stellen den integrierten WQ auf 20% genau dar.

15. Die automatische Entwicklungsanlage für Kernphotoplatten

Die Alphaspektren sind mit Hilfe von Kernphotoplatten bestimmt worden. Kernphotoplatten, deren Emulsionen dicker sind als $200\text{ }\mu\text{m}$, erfordern eine totale Entwicklungs-, Fixier- und Waschzeit von insgesamt mehr als 20 Stunden. Drei Bäder müssen dabei mit Eis gekühlt werden, ein Bad mit einem Thermostat auf einer Temperatur von 20°C gehalten werden. Es wurde eine Entwicklungsanlage gebaut, welche die sukzessiven Schritte der Temperaturentwicklungsmethode automatisch durchführt. Es lassen sich zwei Platten gleichzeitig entwickeln ($1 \times 3''$). Wie aus *Figur 6* ersichtlich ist, werden die Platten durch eine Laufkatze und Kran

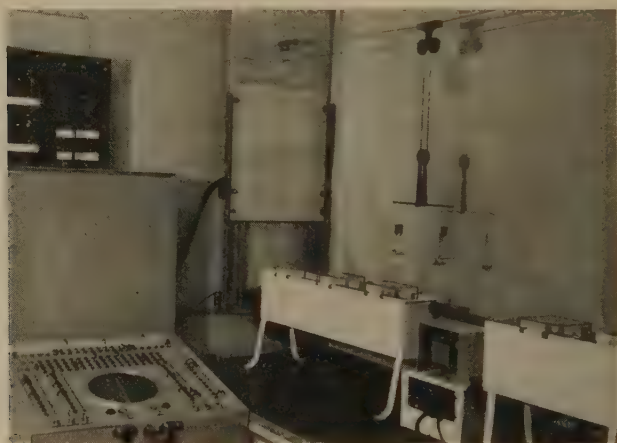


Fig. 6.

Automatische Entwicklungsanlage für Kernphotoplatten.

vom einen Bad ins andere transportiert. Der Zeitpunkt der einzelnen Bewegungen lässt sich auf eine min. genau innerhalb 22 h einstellen. Die horizontale Transportweglänge beträgt jeweils ein beliebiges Vielfaches von 10 cm. Die Automatik besteht aus nicht mehr gebräuchlichen PTT-Telephon-Schrittwählern und Relais*). Eine Minute nach jedem Badwechsel tastet ein Kontrollmechanismus die Lage der Platten ab, und bei unrichtigem Funktionieren ertönt ein kräftiges Glockensignal in verschiedenen Räumen des Instituts.

*) Der PTT-Verwaltung in Zürich danke ich für die Überlassung dieses Materials.

IV. Einzelmessungen.

 $Li^7(\gamma, \alpha)H^3$.

Eine frühere Veröffentlichung befasste sich eingehend mit der Untersuchung dieser Reaktion¹⁴). Der Wirkungsquerschnittsverlauf zeigt die Feinstruktur, welche das typische Merkmal der Kernphotoeffekte der leichten Kerne ist. Die Maxima entsprechen den diskreten Niveaus des angeregten Kernes. In Tabelle 4 sind einige Daten der wichtigsten Kernphotoeffekte an Li^7 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Bindungsenergie Q der emittierten Teilchen und Wirkungsquerschnittsmaximum des Kernphotoeffektes an Li^7 unterhalb 32 MeV.

Reaktion	$Li^7(\gamma, n)Li^6$	$Li^7(\gamma, p)He^6$	$Li^7(\gamma, \alpha)H^3$
Q MeV	7,24	10,01	2,46
σ_{\max} mb	3 ¹⁹)	2 ²⁰) – 8 ²¹)	0,5 ²²)

 $B^{10}(\gamma, \alpha)Li^6$ und $B^{11}(\gamma, \alpha)Li^7$.

Diese Reaktionen könnten neben den Prozessen $B^{10}(\gamma, d)He^4 + He^4$ und $B^{11}(\gamma, t)He^4 + He^4$ auftreten. Die Beobachtung von $B^{11}(\gamma, \alpha)Li^7$ setzt insbesondere voraus, dass Li^7 im Grundzustand entsteht, da bereits der erste angeregtere Zustand den Zerfall $Li^{7*} \rightarrow H^3 + He^4$ erleidet. Obige Reaktionen sind für die $Li\text{-}\gamma$ -Strahlung mit einem Wirkungsquerschnitt von 2,1 mb für B^{11} bzw. 0,018 mb für B^{10} gefunden worden²³). Diese Untersuchung erfolgte mit Hilfe von borgeladenen Photoplaten. Die dabei ermittelte Energie-Reichweitebeziehung für Li^6 - und Li^7 -Ionen ergab um einen Faktor 2 grössere Reichweiten, als die von CÜER bestimmten Werte*).

Tabelle 5.

Wirkungsquerschnitte der bekannten Photoprozesse an B^{10} und B^{11} für $E_\gamma = 17,6$ MeV. Nach ERDÖS, SCHERRER und STOLL²⁴).

Reaktion	$B^{10}(\gamma, np)2He^4$	$B^{10}(\gamma, d)2He^4$	$B^{11}(\gamma, t)2He^4$
Q MeV	8,15	5,93	11,13
$\sigma_{17,6 \text{ MeV}}$ mb	0,3	1,5	0,2

Eine Neusichtung des Materials ergab, dass die beobachteten Rückstoss Spuren nicht vom Lithium, sondern von $N^{14}(\gamma, \alpha)B^{10}$ und $O^{16}(\gamma, \alpha)C^{12}$ stammten. Somit ergibt sich die Richtigkeit der CÜERschen Energereichweitebeziehungen der Li -Ionen sowie die Fest-

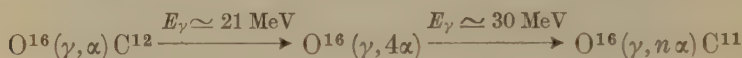
*) Herrn Prof. CÜER danke ich für seinen freundlichen Hinweis auf diesen Punkt.

stellung, dass die (γ, α) -Reaktionen an Bor, welche auf den Grundzustand des Li^7 führen, einen wesentlich kleineren, noch unbekannten WQ haben, als die in der Tabelle 5 zusammengestellten Photo- prozesse.

$N^{14}(\gamma, \alpha) B^{10}$ und $O^{16}(\gamma, \alpha) C^{12}$.

Diese Reaktionen wurden von MILLAR und CAMERON²⁵⁾ in Kern- emulsionen entdeckt und später von diesen Autoren²⁶⁾ sowie durch STOLL²⁷⁾ eingehend untersucht. Die integrierten WQ e bis 32 MeV wurden durch STOLL bestimmt und ergaben $1,4 \text{ MeV mb}$ für Stick- stoff und $1,6 \text{ MeV mb}$ für Sauerstoff.

Der $O^{16}(\gamma, 4\alpha)$ -Prozess wurde durch GOWARD und WILKINS²⁸⁾ analysiert. Vom $O^{16}(\gamma, n\alpha)$ -Prozess haben wir²⁹⁾ in einer früheren Publikation berichtet. Zusammenfassend erhält man den Eindruck, dass die drei Reaktionstypen bei zunehmender Gammaenergie sich gegenseitig ablösen:



Das Energiespektrum der α -Teilchen aus dem (γ, α) -Prozess am Sauerstoff und Stickstoff wurde durch Aussetzen von Kodak- NT1a-Kernphotoplaten der 17,6 MeV Li- γ -Strahlung erhalten. Diese monoenergetische Strahlung wurde der Betatröngammastrah- lung vorgezogen, um das Auftreten einzelner C^{12} - und B^{10} -An- regungsniveaus beobachten zu können.

Die Entwicklung der Platten erfolgte nach der Temperatur- methode mit den üblichen Entwicklungszeiten und Temperaturen, jedoch mit einem Spezialentwickler. Dieser von ROCHAT und LOCHER³⁰⁾ angegebene pH-5,5-Entwickler gestattet eine einwand- freie Unterscheidung der α -Spuren von den C^{12} - und B^{10} -Rück- stößen. Die Zusammensetzung des Entwicklers ist die folgende:

pH 5,5-Entwickler		
Amidol	0,24	g
Na_2SO_3	1,65	g
1n-Essigsäure	12	ml
H_2O	70	ml

Das *Energiespektrum der Alphateilchen* ist in Figur 16 dargestellt. Trotz der geringen Spurenzahl ist das Auftreten verschiedener An- regungsniveaus ersichtlich. Besonders deutlich treten Grundzustand und 4,43-MeV-Zustand in C^{12} hervor.

$Cl^{37}(\gamma, \alpha) P^{33}$ und $Cl^{35}(\gamma, \alpha) P^{31}$.

Durch Gammabestrahlung am 32-MeV-Betatron können am natürlichen Chlor-Isotopengemisch folgende Reaktionen mit Alpha-emission auftreten:

Nr.	Reaktion	$T_{1/2}$	β -Energie MeV	Q-Wert MeV
1	$Cl^{37}(\gamma, \alpha) P^{33}$	24 d	$\beta^- 0,26$	7,9
2	$Cl^{37}(\gamma, n\alpha) P^{32}$	14 d	$\beta^- 1,71$	18,0
3	$Cl^{35}(\gamma, \alpha) P^{31}$	stabil	—	7,0
4	$Cl^{35}(\gamma, n\alpha) P^{30}$	2,5 min	$\beta^+ 3,0$	19,4

HOLTZMANN und SUGARMAN³¹⁾ beobachteten nach Bestrahlung mit einem 50-MeV-Betatron die Reaktionen 1 und 2 und fanden nach chemischer Abtrennung des aktiven Phosphors, dass beide Reaktionen etwa dieselbe Ausbeute hatten. Der integrierte WQ ergab sich zu $\sigma^{int} = 14 \text{ MeV mb}$ zwischen 0 und 50 MeV. Dieser Wert kann allerdings wegen energetisch ebenfalls möglichen Konkurrenzreaktionen um einen Faktor 4 zu gross sein.

Zur Untersuchung dieser Reaktionen bedienten wir uns in erster Linie der Kernphotoplatten sowie der Aktivierungsmessungen.

AgCl-Kernphotoplatten.

Zum Nachweis der (γ, α) -Reaktionen an Chlor und zur Bestimmung des Energiespektrums der emittierten Alphateilchen wurden Kodak-NTA-Kernphotoplatten von 200 μm Dicke benützt, die an Stelle des üblichen AgBr das Halogenid AgCl enthielten*). Die Platten wurden nach einer Untergrundabschwächung mit H_2O_2 mit dem 32 MeV Betatron bestrahlt. Die Bestrahlungsdosis wurde durch Vorproben so festgelegt, dass die Plattenschwärzung noch gute Messungen erlaubte.

Entwicklung der AgCl-Platten.

Der Amidol-Entwickler oder der Kodak-D 163-NaCl-Entwickler ergaben bei Anwendung der üblichen Temperaturentwicklungsmethode schlechte Ergebnisse, indem äusserst grosse Korndurch-

*) Herrn Dr. R. W. BERRIMAN von den Kodak Research Lab., Harrow (England), möchte ich für die Herstellung der Spezialemulsionen herzlichst danken.

messer auftraten ($> 0,5 \mu\text{m}$). Gute Entwicklung wurde wie folgt erreicht:

Entwickler	
Stammlösung (D 163) . . .	25 ml
NaCl 20% wässr.	25 ml
KBr 20% wässr.	25 ml
H ₂ O	350 ml

Stammlösung (D 163)	
Metol . . .	220 mg
Na ₂ SO ₃ . . .	7,5 g
Hydrochinon	1,7 g
Na ₂ CO ₃ . . .	6,5 g
H ₂ O	100 ml

Entwicklungsvorschrift:

Bezeichnung	Inhalt	Zeit in min.	Temp. °C
Vorbad	H ₂ O	30	3
Kaltbad	Entwickler	30	-5
Warmbad	Luft	10	19
Stopbad	2% Essigsäure	15	3
Fixierbad	Fixateur	1400	Zimmer
Waschbad	Wasser	240	Zimmer

Auswertung der Platten und Ergebnisse.

Die Auswertung ergab 502 Alphaspuren auf 111 Sterne der Reaktion $\text{C}^{13}(\gamma, 3\alpha)$. Letztere wurde als Monitor der Strahlungsintensität benützt, indem der integrierte WQ der Kohlenstoffspaltung als $\sigma^{\text{int}} = 3,1 \text{ MeV mb}$ angenommen wurde und aus Fabrikangaben bekannt war, dass in der Emulsion 0,80 Chloratome pro Kohlenstoffatom anwesend waren.

Mehr als 91% der Alphaspuren stammten sicher von der (γ, α) - bzw. $(\gamma, n\alpha)$ -Reaktion am natürlichen Chlor-Isotopengemisch. Aus den bekannten Ausbeuten der (γ, α) -Reaktionen an N^{14} und O^{16} lässt sich berechnen, dass höchstens 8% der Spuren diesen Reaktionen zugeschrieben werden können. Der Anteil von Silber-Alphaspuren ist kleiner als 1%. Es ergaben sich die folgenden Alpha-Ausbeuten am natürlichen Chlor-Isotopengemisch ($\text{Cl}^{37}/\text{Cl}^{35} = 24,6/75,4$):

$$A = 11250 \alpha/\text{Mol } r$$

$$\sigma^{\text{int}} = 17 \pm 2 \text{ MeV mb}$$

Das Energiespektrum der Alphateilchen ist in Figur 5 dargestellt und wird im Abschnitt 18 diskutiert.

Aktivierungsmessungen.

Es war schwierig, die Reaktionen 1, 2 und 4 voneinander zu trennen, weshalb die Aktivitäten auf drei verschiedenen Arten gemessen wurden. Jedesmal wurden die Proben zusammen mit Cu- und Ta-Monitoren am 32 MeV Betatron bestrahlt. Die Bestrahlungszeit variierte zwischen 1–6 Stunden.

a) 60 mg LiCl wurden nach der Bestrahlung in einer 10mg/cm^2 dicken Schicht unter dem Zählrohr gemessen. Die Aktivität hatte eine Halbwertszeit, die länger als zwei Wochen war. Unter der Annahme, dass diese von den Reaktionen 1 und 2 herrühre, ergab sich eine Ausbeute, die das Doppelte der mit der Photoplatte bestimmten $11250 \alpha/\text{Mol } r$ betrug. Es wurde daher eine Absorptionskurve des Präparates aufgenommen. Diese zeigte neben den 0,26 MeV und 1,71 MeV Betaspektren noch eine Komponente von geringerer Betaenergie, aber etwa gleicher Intensität. Sie rührte vermutlich von

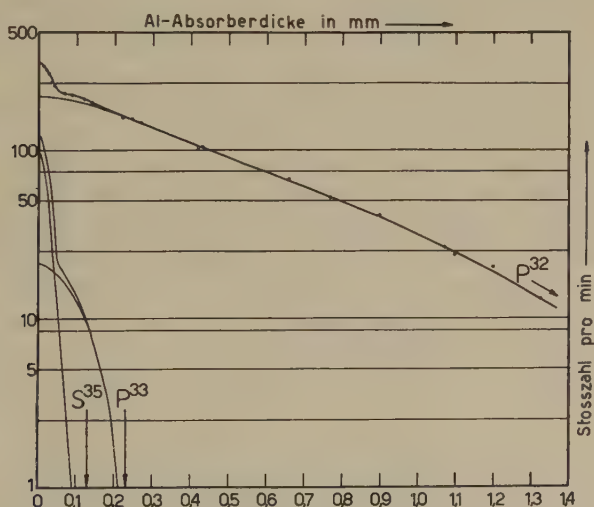


Fig. 7.

Al-Absorptionskurve des Rückstandes, welches nach Bestrahlung von CCl_4 am Betatron durch Eindampfen erhalten wurde.

S^{35} her, das in der Reaktion $\text{Cl}^{37}(\gamma, d)\text{S}^{35}$ entstand. Die Aktivität war zu schwach, um diese Vermutung zu bestätigen, weshalb der folgende Versuch unternommen wurde.

b) 16 g CCl_4 wurden in einem Glaskolben bestrahlt und anschließend in einem Uhrenglas eingedampft. Der nicht sichtbare Rück-

stand wies eine hohe Aktivität auf und ergab die in Figur 7 gezeigte Absorptionskurve. Diese zeugt deutlich von den Prozessen 1 und 2 sowie von

$$\underline{Cl^{37}(\gamma, d)S^{35}}.$$

Nach Abzug der Schwefelaktivität aus dem unter a) bestimmten integrierten Wirkungsquerschnitt ergab sich als Summe der integrierten WQ der Reaktionen 1 und 2

$$\sigma_1^{\text{int}} + \sigma_2^{\text{int}} = 11,3 \text{ MeV mb}$$

Wir haben angenommen, dass es für die Rückstandsbildung beim Eindampfprozess keine Rolle spiele, ob es sich um das durch den (γ, α) -Prozess entstandene P^{33} oder um das durch den $(\gamma, n\alpha)$ -Prozess entstandene P^{32} handle. Dann ergibt sich aus dem Verhältnis der auf Absorberdicke Null extrapolierten Intensitäten (s. Fig. 10)

$$\begin{array}{ll} A_1 = 11000 \alpha/\text{Mol } r & A_2 = 66000 \alpha/\text{Mol } r \\ \sigma_1^{\text{int}} = 1,6 \text{ MeV mb} & \sigma_2^{\text{int}} = 9,7 \text{ MeV mb} \end{array}$$

c) Um das merkwürdige Verhältnis zwischen den Ausbeuten der (γ, α) - und $(\gamma, n\alpha)$ -Prozesse an Chlor zugunsten des letzteren zu überprüfen, ist versucht worden, grössere Mengen LiCl zu bestrahlen und den Phosphor ohne Mitnahme des Schwefels chemisch abzutrennen. Eine dünne Präparatschicht war wegen der geringen β -Energie von 0,26 MeV unerlässlich. Folglich musste mit äusserst wenig Träger gearbeitet werden. Keine der versuchten Trennmethode ergab reproduzierbare Absorptionskurven wie unter b), weshalb der Versuch aufgegeben wurde.

Diskussion.

Aktivierung und Kernphotoplatenmessungen ergaben übereinstimmend am Chlor die grössten gemessenen Alphaausbeuten unter allen Elementen. Währenddem der (γ, α) -Prozess an Cl^{37} eine Ausbeute besitzt, die unter der des Cu^{65} liegt, scheint der $(\gamma, n\alpha)$ -Prozess den (γ, α) -Prozess bei 32 MeV Grenzenenergie um einen Faktor 6 zu überwiegen. Dieses Verhalten kann man verstehen, wenn man Figur 17 betrachtet und dort die Q -Werte dieser Reaktionen, vermehrt durch 5–6 MeV Coulombenergie, bei $Z = 17$ eingetragen denkt (die Q -Werte sind in Tabelle 6 angegeben). Man sieht dann, dass der $(\gamma, n\alpha)$ -Prozess durch die Riesenresonanz des Gammaeinfangs eher begünstigt ist als die (γ, α) -Reaktion.

$K^{39}(\gamma, n\alpha)Cl^{34}$.

Die (γ, α) -Prozesse an den zwei stabilen Isotopen K^{39} und K^{41} führen zu stabilen Cl-Isotopen, sind daher mit der hier angewandten Methode der Aktivierungsmessung nicht nachweisbar. Die $(\gamma, n\alpha)$ -Reaktion konnte dagegen am K^{39} gefunden werden. Da schon in einer früheren Veröffentlichung darüber berichtet wurde²⁹), soll hier nur die Ausbeute für die 32 MeV Betatron-Gammastrahlung angegeben werden.

$$A = 2000 \pm 1700 \alpha/\text{Mol } r$$

$$\sigma_{\text{int}} = 0,3 \pm 0,25 \text{ MeV mb}$$

$V^{51}(\gamma, \alpha)Sc^{47}$.

Diese Reaktion wurde von GREENBERG, TAYLOR und HASLAM entdeckt³²). Sie bestrahlten $Na_3VO_4 \cdot 16 H_2O$ am 23-MeV-Betatron. Neben der 3,43 d Sc^{47} -Aktivität erhielten sie eine unbekannte Aktivität von 72 d Halbwertszeit, welche zu Beginn der Messung schon 3,7mal intensiver war als die Sc^{47} -Strahlung. Die Autoren schrieben diese Aktivität dem Ti^{51} zu, welches durch $V^{51}(n, p)Ti^{51}$ entsteht. Ausserdem erhielten sie die 15-h- Na^{24} -Aktivität beigemischt.

Bestrahlung.

Es wurden 18,19 g V_2O_5 zusammen mit Cu-Monitorfolien 4,64 h am 32 MeV Betatron bestrahlt.

Chemie.

Das Vanadiumpentoxyd wurde in heisser konz. HCl aufgelöst, 40 mg La^{+3} -Träger als $La(NO_3)_3$ zugefügt und mit Wasser auf 150 ml verdünnt. Der siedend heissen blauen Lösung wurde nun Oxalsäure bis zur völligen Sättigung zugefügt, worauf das Scandium zusammen mit dem Lanthanoxalat als weisser Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit heissem Wasser kräftig gewaschen. Die chemische Ausbeute betrug ca. 70%.

Die Aktivitäten und ihre Messung.

In Figur 8 ist die Zerfallskurve der so erhaltenen Aktivität dargestellt. Sie zeigt einzig die 3,42-d- Sc^{47} -Aktivität und keine andere. Die Aktivität wurde 24 d lang verfolgt, wonach sie sich im Untergrund verlor, ohne auf die 0,36 MeV β -Aktivität des 85-d- Sc^{46} hinzudeuten, welches im $(\gamma, n\alpha)$ -Prozess am Vanadium entstünde.

Nimmt man an, dass diese Reaktion eine Stosszahl hervorruft, welche gleich den statistischen Schwankungen des Untergrundes ist, so folgt daraus die Abschätzung:

$$A(V^{51}(\gamma, n\alpha)Sc^{46}) < 0,5 A(V^{51}(\gamma, \alpha)Sc^{47})$$

Als Ausbeute des (γ, α) -Prozesses ergab sich

$$A = (40 + 20) \times 10^3 \alpha/\text{Mol } r$$

$$\sigma_{\text{int}} = 5,5 \pm 2 \text{ MeV mb}$$

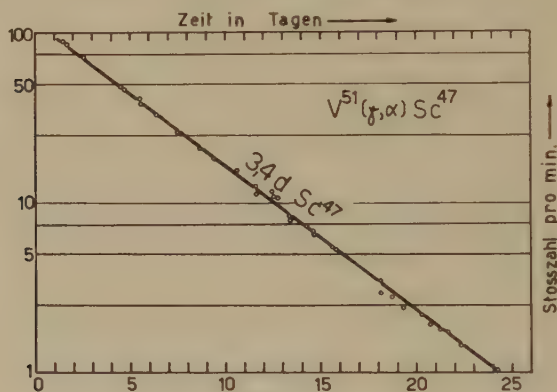
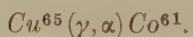


Fig. 8.

Abfallkurve des Sc^{47} , erhalten durch $V^{51}(\gamma, \alpha)Sc^{47}$.

Zur Kontrolle wurde aus Vanadiummetall eine Pille gepresst, unter den gleichen Bedingungen bestrahlt wie das Oxyd, und aus ihrer Aktivität die Ausbeute berechnet. Da es sich in diesem Falle um ein sättigungsdickes Präparat handelte, wurde nach HEINTZE und FISCHBECK¹⁵⁾ vorgegangen (Sc besitzt ein erlaubtes β -Spektrum). Es ergab sich

$$\sigma_{\text{int}} = 7,2 \pm 2 \text{ MeV mb}$$



Der WQ-Verlauf bis zu 24 MeV Gammaenergie ist von HASLAM et al.³³⁾ mit grosser Präzision ermittelt worden. Diese Reaktion besitzt die grösste Ausbeute aller (γ, α) -Prozesse. Diese Tatsache haben wir benutzt, um das wenig bekannte Co^{61} -Isotop herzustellen und seinen ersten angeregten Zustand mit dem Scintillationspektrometer zu ermitteln³⁴⁾. Eine Bestimmung der Ausbeute bei 32 MeV ergab

$$A = 68000 \pm 14000 \alpha/\text{Mol } r$$

$$\sigma_{\text{int}} = 10 \pm 2 \text{ MeV mb}$$

Diese Werte übertreffen diejenigen von HASLAM et al. Die Differenz entspricht der Ausbeute zwischen 24 und 32 MeV.

$Br^{81}(\gamma, \alpha) As^{77}$.

Diese Reaktion ist von TAYLOR und HASLAM³⁵⁾ bereits untersucht worden. Sie bestimmten den Verlauf des WQ sowie die Ausbeute bei 28 MeV. Die Ausbeutebestimmung wurde nun für 32 MeV wiederholt. Ferner wurde mit Hilfe von Kernphotoplatten die α -Ausbeute am natürlichen Brom-Isotopen-Gemisch sowie die Energieverteilung der Alphateilchen bestimmt.

Bestrahlung.

20 g KBr wurden zusammen mit den Cu- und Ta-Monitoren während 3 h mit 32 MeV Grenzenergie am Betatron bestrahlt.

Chemie.

Das KBr wurde in Wasser aufgelöst und 5 mg As^- in Form von Na_2HAsO_4 und Na_2HAsO_3 als Träger zugefügt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde As_2S_3 gefällt. Die Ausbeute der Trennung betrug 80%.

Die Aktivitätsmessung.

Die β -Aktivität des Arsensulfids wurde während 100 h verfolgt. Sie wies eine Halbwertszeit von $38,7 \pm 0,5$ h auf. Die Halbwertszeit von As^{77} ist als 40 ± 2 h bekannt. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, dass das As^{77} durch eine 5–10%-Beimischung von 26,8 h As^{76} begleitet war. Das letztere entsteht bei der Reaktion $Br^{81}(\gamma, n\alpha) As^{76}$.

Die Ausbeute.

Die Ausbeute und der integrierte WQ ergaben sich zu

$$\begin{aligned} A &= 8800 \pm 3400 \text{ } \alpha/\text{Mol } r \\ \sigma_{\text{int}} &= 1,3 \pm 0,5 \text{ MeV mb} \end{aligned}$$

in guter Übereinstimmung mit dem von TAYLOR und HASLAM genauer gemessenen Wert. Der eventuellen Beimischung des $(\gamma, n\alpha)$ -Prozesses wurde bei der Bestimmung der Fehlergrenzen Rechnung getragen.

Messungen mit Kernphotoplatten.

Kodak-NT1a-Kernphotoplatten enthalten bei 50% relativer Luftfeuchtigkeit 35 Gew.% Brom der natürlichen Isotopenzusammensetzung: 50,6% Br^{79} und 49,4% Br^{81} . 200 μm dicke Kernphotoplatten wurden am Betatron mit 32 MeV Grenzenergie bestrahlt.

Die Dosis wurde so gewählt, dass der durch Photonen verursachte Untergrund die Auswertung gerade noch ermöglichte. Die Platten wurden Amidol-temperaturentwickelt und auf Alpha-Spuren sowie auf „Kohlenstoffsterne“ aus der Reaktion $C^{12}(\gamma, 3\alpha)$ abgesucht. $C^{12}(\gamma, 3\alpha)$ diente als Monitorreaktion, da ihr WQ genau bekannt ist²²⁾ und nach Fabrikangabe 0,80 Silberatome pro Kohlenstoffatom in der Emulsion anwesend waren. Die Energieverteilung der Alphateilchen aus Brom wird im Abschnitt 17 besprochen. Nimmt man für die Reaktion $C^{12}(\gamma, 3\alpha)$ den integrierten WQ als $\sigma_{\text{int}} = 3,1 \text{ MeV mb}$ an, so ergibt sich als mittlerer integrierter WQ der (γ, α) und $(\gamma, n\alpha)$ -Prozesse an beiden Bromisotopen der Wert

$$\sigma_{\text{int}} = 1,5 \pm 0,5 \text{ MeV mb.}$$

Vergleicht man diesen Wert mit dem oben für Br^{81} angegebenen, so folgt, dass beide Bromisotope etwa denselben (γ, α) -Querschnitt besitzen.

$\text{Rb}^{87}(\gamma, \alpha) \text{Br}^{83}$.

Die Anregungskurve dieser Reaktion wurde von HASLAM und SKARSGARD³⁶⁾ bis zu 28 MeV bestimmt. Diese Autoren haben die Reaktion auch zum ersten Mal nachgewiesen. Um eine Kontrolle unserer Messungen zu erhalten und um die Ausbeute bei 32 MeV zu ermitteln, haben wir diese Ausbeutebestimmung wiederholt. Es bot sich dabei Gelegenheit, auch die $(\gamma, n\alpha)$ -Reaktion an Rb^{87} und Rb^{85} nachzuweisen.

Bestrahlung.

12,12 RbNO_3 wurden zusammen mit den Cu- und Ta-Monitoren 4 h lang mit 32-MeV-Grenzenergie am Betatron bestrahlt. Es wurden zwei Bestrahlungen durchgeführt.

Chemie.

Das RbNO_3 wurde in 100 ml H_2O aufgelöst und 20 mg Br-Träger als KBr zugefügt. Durch Zugabe eines vierfachen Überschusses an TiNO_3 wurde das gelbe TiBr gefällt und abfiltriert. Die Fällung mit TiNO_3 an Stelle des üblichen AgNO_3 gestattete die Ausbeute der chemischen Trennung nach der Aktivitätsmessung gravimetrisch zu bestimmen: TiBr zersetzt sich beim Stehen im Gegensatz zu AgBr nicht. Die Ausbeute betrug 82% bzw. 100%.

Die Aktivitäten und ihre Messung.

Die Messung begann $1\frac{1}{2}$ h nach Bestrahlungsende und wurde 8 d lang geführt. Nach Abzug der 19 d Rb^{86} -Aktivität, welche von der Reaktion $\text{Rb}^{87}(\gamma, n) \text{Rb}^{86}$ herührt und durch die chemische Tren-

nung nicht vollständig entfernt werden konnte, blieb eine Abfallkurve zurück, welche drei Halbwertszeiten aufwies. Diese waren: 35 h Br^{82} , 4,4 h Br^{80m} und 2,4 h Br^{83} . Die Messung nach der zweiten Bestrahlung konnte $\frac{1}{2}$ h früher begonnen werden. Es trat eine zusätzliche vierte Aktivität auf, welche als 18 min Br^{80} angesehen wurde, jedoch wegen der geringen Stosszahl nicht mit Sicherheit identifiziert werden konnte.

Die Ausbeuten.

Die drei mit Sicherheit festgestellten Reaktionen lieferten die folgenden Messergebnisse:

Reaktion	A ($\times 10^3 \alpha/\text{Mol } r$)	$\sigma_{\text{int}}(\text{MeV mb})$
$\text{Rb}^{87}(\gamma, \alpha)\text{Br}^{83}$	$3,5 \pm 0,4$	0,52
$\text{Rb}^{87}(\gamma, n\alpha)\text{Br}^{82}$	$0,34 \pm 0,10$	0,05
$\text{Rb}^{85}(\gamma, n\alpha)\text{Br}^{80m}$	$2,0 \pm 0,8$	0,3

Die Reaktion $\text{Rb}^{85}(\gamma, \alpha)\text{Br}^{81}$ führt auf ein stabiles Isotop, konnte somit nicht nachgewiesen werden. Die Ausbeute der Reaktion $\text{Rb}^{85}(\gamma, n\alpha)\text{Br}^{80}$ (18 min) konnte nur abgeschätzt werden. Sie ist von der gleichen Größenordnung als der Alphaübergang zum Isomer desselben Kerns.

$\text{Ag}^{109}(\gamma, \alpha)\text{Rh}^{105}$.

Dieser Photoprozess ist im gleichen Jahr von GREENBERG et al.³²⁾ sowie von DE LABOULAYE und BEYDON³⁷⁾ untersucht worden. Erstere bestimmten die Ausbeute zu $50 \alpha/\text{Mol } r$, letztere zu $4400 \alpha/\text{Mol } r$. Mangels übereinstimmender Ergebnisse wurde eine Neubestimmung vorgenommen.

Bestrahlung.

Um einen eventuell sehr kleinen WQ nachweisen zu können ($50 \alpha/\text{Mol } r$) wurden 100 g metallisches Silber in Form von Blechstücken zusammen mit den Cu- und Ta-Monitorfolien während 10 h mit einer Grenzenergie von 32 MeV Betatron bestrahlt.

Chemie.

Es wurde das von BEYDON³⁷⁾ ausgearbeitete Trennverfahren angewandt. Das Silber wurde in heisser konz. Salpetersäure aufgelöst und mangels Rhodiumträger 50 mg des chemisch analogen Fe^{+3} zugefügt. Mit Ammoniak wurde das aktive Rh zusammen mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gefällt. Durch Wiederauflösen in Salpetersäure und noch-

malige Fällung mit Ammoniak wurde der Niederschlag von Silber Spuren gereinigt. Die chemische Ausbeute an Fe betrug 75%. Die Ausbeute des Rh allein konnte nicht bestimmt werden. Sie wurde als ebenfalls 75% angenommen, kann aber kleiner gewesen sein.

Die Aktivitätsmessung.

Die nach der chemischen Trennung verbliebene Aktivität wies die Halbwertszeit von 39 ± 4 h des Rh^{105} auf. Die Ausbeute und der integrierte WQ waren

$$A = 1360 \alpha/\text{Mol } r$$

$$\sigma_{\text{int}} = 0,2 \text{ MeV mb}$$

Wegen der Unbestimmtheit der chemischen Ausbeute kann der WQ um einen Faktor 2—3 höher sein — aber nicht niedriger — als der oben angegebene Wert. Aus Messungen mit Kernphotoplaten ergab sich jedoch dieser Wert als zutreffend. AgBr-haltige Kernphotoplaten wurden mit dem 32-MeV-Betatron bestrahlt und die Anzahl Alphaspuren von Br und Ag in der Emulsion verglichen. Erstere besitzen Energien um 10 MeV, letztere um 15 MeV. Die Spurenzahlen verhielten sich wie $\alpha \text{ Ag}/\alpha \text{ Br} < 1/10$.

Der von GREENBERG et al. gemessene Wert ist zehnmal kleiner als unser Resultat. Dies lässt sich auf die Mängel ihrer chemischen Trennmethode zurückführen, auf die die Autoren besonders hinweisen. Es gelang ihnen nicht, die chemische Ausbeute zu bestimmen.

Der zehnfach grössere Wert von DE LABOULAYE und BEYDON kann auf einen Fehler in der Bestimmung der Gammastrahlintensität beruhen*).

$$\underline{\text{Sb}^{121}(\gamma, \alpha) \text{In}^{117\text{m}}.}$$

Von der Entdeckung dieser Reaktion konnte in einer kurzen Mitteilung schon früher berichtet werden.

Bestrahlung.

10 g Sb_2O_3 wurden zusammen mit den Cu- und Ta-Monitor-scheiben 90 min lang bestrahlt. Es wurden 11 Bestrahlungen bei verschiedenen Grenzenergien des Betatrons vorgenommen.

*) H. DE LABOULAYE, private Mitteilung.

Chemie.

Die Sb_2O_3 -Probe wurde in 30 ml heisser konz. HCl aufgelöst und 20 mg In^{+3} als Träger zugefügt. Die Lösung wurde mit heissem Wasser zu 600 ml verdünnt, worauf das Antimon in Form des Hydroxyds ausfiel. Durch dreimalige schnelle Filtration durch denselben Papierfilter von 11 cm \varnothing wurde die Lösung bis auf Spuren von Antimon befreit. Mit konz. Ammoniak wurde neutralisiert und das ausfallende $\text{In}(\text{OH})_3$ + Spuren von $\text{Sb}(\text{OH})_3$ mit einer Glasfilternutsche G4 aufgefangen. Der Rückstand wurde in 5 ml heisser konz. HJ gelöst und durch die Nutsche gesaugt, worauf diese

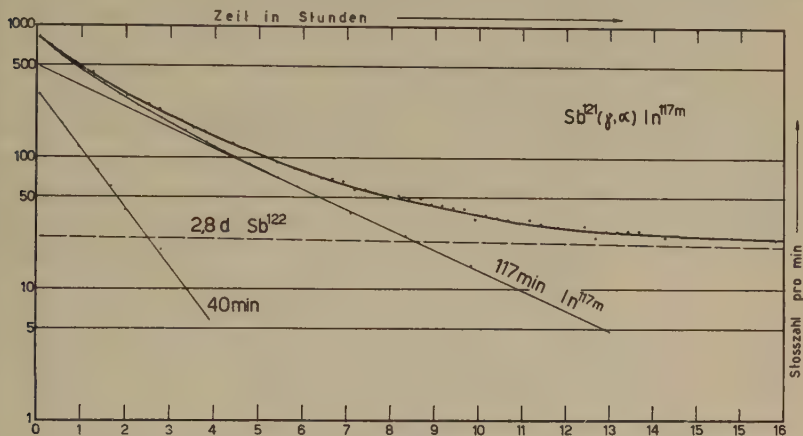


Fig. 9.

Abfallkurve der vom bestrahlten Antimon chemisch abgetrennter Indiumfraktion.

mit 20 ml 1 *n* HJ gespült wurde. Die Lösung, welche nun 25 ml ausmachte und 2 *n* in HJ war, wurde zweimal mit je 25 ml Äthyläther ausgeschüttelt, worauf das Indiumjodid in die Ätherphase übertrat. Es wurde hierauf aus dem Äther in 100 ml 1:100 verd. Salpetersäure extrahiert. Nach Hinzufügen von 2,5 ml einer 50 mg/ml 8-Hydroxychinolin-Lösung wurde mit NaOH ungefähr neutralisiert und der pH-Wert durch die Zugabe von 30 ml 3*n* Na-Acetat und 15 ml 3*n* Essigsäure auf das Fällungsoptimum von Indiumoxinat eingestellt. Das zitronengelbe In-Oxinat wurde durch ein 30-mm- \varnothing -Filter filtriert und mit etwa 100 ml heisser pH-5-Lösung (0,06 M Essigsäure + 0,13 M Na-acetat) gespült. Die Ausbeute wurde direkt als In-Oxinat $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ gravimetrisch bestimmt und schwankte zwischen 70 und 80%. Währenddem in der $\text{In}(\text{OH})_3$ -Fällung noch eine störende Antimonaktivität auftrat, konnte nach der Extraktion im Oxinatniederschlag kein Antimon mehr festgestellt werden. Die Trennung nahm 80 min in Anspruch.

Die Aktivitäten und ihre Messung.

Die 117 min β -Aktivität des In^{117m} wurde in jedem Fall über 6 Halbwertszeiten verfolgt. Figur 9 zeigt eine typische Abfallkurve. Neben der 117 min In^{117} trat jeweils eine unbekannte 36 ± 6 -min-Aktivität auf. Die Identität dieser Aktivität konnte noch nicht abgeklärt werden und bildet den Gegenstand gegenwärtiger Untersuchungen. Sie setzt sich vermutlich aus den Strahlungen des 17,5 min In^{119} , des 66 min In^{117} , des 54 min In^{116} und des 39 min Sn^{123} zusammen.

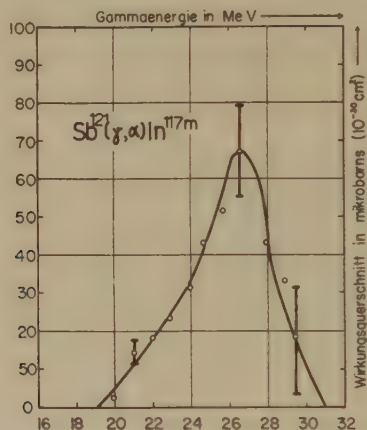


Fig. 10. Wirkungsquerschnittsverlauf der Reaktion $\text{Sb}^{121}(\gamma, \alpha) \text{In}^{117m}$.

Der Wirkungsquerschnitt.

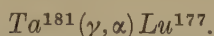
Der aus der Aktivierungskurve mittels Photondifferenzmethode gewonnene WQ -Verlauf ist in Figur 10 dargestellt. Die wichtigsten Reaktionsdaten ersieht man aus Tabelle 7. Als Einsatzenergie wurde diejenige betrachtet, bei der WQ 1/100 des Maximalwertes überschreitet.

Tabelle 7.

Reaktionsdaten von $\text{Sb}^{121}(\gamma, \alpha) \text{In}^{117m}$.

Bindungsenergie Q (MeV)	$3,4 \pm 1,0$
Coulomb-Barriere B_C (MeV)	14,9
$Q + B_C$ (MeV)	$18,3 \pm 1,0$
Einsatzenergie (MeV)	$19,0 \pm 1,0$
σ_{\max} bei (MeV)	$25,0 \pm 1,5$
σ_{\max} (μb)	65 ± 15
σ_{int} (MeV mb)	$0,35 \pm 0,07$
Ausbeute A ($\alpha/\text{Mol } r$)	2400 ± 500

Der Prozess $\text{Sb}^{121}(\gamma, n\alpha) \text{In}^{116}$ konnte wegen der kurzen Halbwertszeit (13 sec) von In^{116} nicht nachgewiesen werden.



Wie im folgenden berichtet wird, gelang es, diese Reaktion nachzuweisen und die Alphaausbeute zu bestimmen.

Bestrahlung.

20 g fein pulverisiertes Ta-Metall wurden zusammen mit den Cu- und Ta-Monitorscheiben 10,5 h lang mit einer Grenzenergie von 32 MeV bestrahlt. Es wurden zwei Bestrahlungen durchgeführt.

Chemie.

Das Ta wurde zusammen mit 30 mg La-Träger (als Nitrat zugefügt) mit Kaliumpyrosulfat in einem Pt-Tiegel aufgeschlossen. Der Kuchen wurde in H_2SO_4 aufgeweicht und Oxalsäure zugefügt. Die Oxalate der seltenen Erden (Lu und La) fielen aus, während der sehr stabile Oxalkomplex des Ta in Lösung blieb. Der Filtrerrückstand wurde calciniert und als La_2O_3 gewogen. Die Ausbeute betrug 55% bzw. 70%. Durch eine Vorprobe mit Neutronen-aktiviertem La wurde festgestellt, dass der Glührückstand zu 95% aus La_2O_3 bestand.

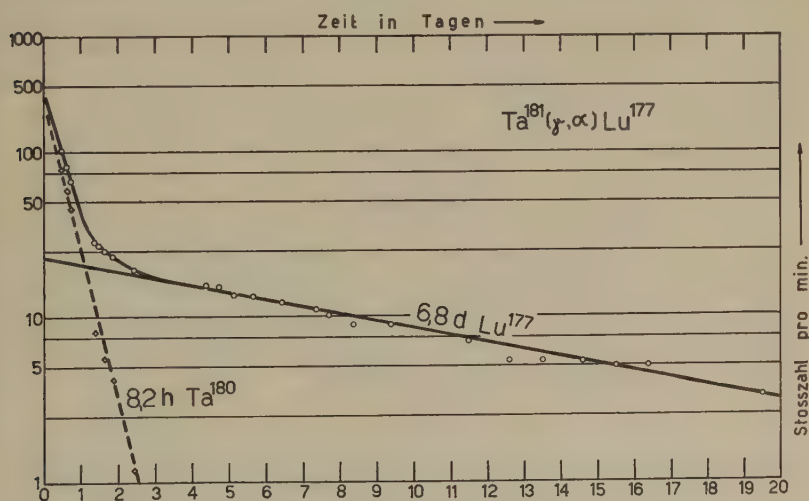


Fig. 11.

Abfallkurve der vom bestrahlten Tantal abgetrennten Lutetiumfraktion.

Die Aktivität und ihre Messung.

Die mit dem Stirnzählrohr registrierte β -Aktivität der ersten Messung ist in Figur 11 dargestellt. Es zeigte sich zunächst eine Aktivität von 8,3 h Halbwertszeit, welche dem Isotop Ta^{180} zuge-

schrieben werden kann. Dieses entsteht in der Reaktion $Ta^{181}(\gamma, n)Ta^{180}$ und konnte durch die chemische Trennung nicht völlig eliminiert werden. Nach drei Tagen war sie abgeklungen, und die Aktivität fiel von da an mit einer Halbwertszeit von $6,4 \pm 0,6$ d ab. Sie wurde während 18 Tagen verfolgt.

Die Ausbeute.

Diese wurde bestimmt zu

$$A = 1000 \pm 200 \alpha / \text{Mol } r.$$

Der bis zu 32 MeV integrierte WQ betrug:

$$\sigma_{\text{int}} = 0,145 \pm 0,03 \text{ MeV mb.}$$

$Tl^{205}(\gamma, \alpha) Tl^{201}$ und $Tl^{205}(\gamma, n\alpha) Au^{200}$.

^{81}Tl ist das Element mit der höchsten Kernladungszahl, an welchem noch gehofft werden konnte, die künstliche Alpha-Radioaktivität nach Gammabestrahlung nachweisen zu können. Denn die stabilen Isotope der Elemente ^{82}Pb und ^{83}Bi führen durch Alphazerfall auf ebenfalls stabile Kerne — mit Ausnahme des Pb^{207} . Das letztere ist aber zur Untersuchung auch nicht geeignet, da das Tochterprodukt Hg^{203} die lange Halbwertszeit von 51 d aufweist. Allen übrigen Elemente am Schluss des periodischen Systems sind selbst radioaktiv.

Es gelang auch, die (γ, α) - und $(\gamma, n\alpha)$ -Prozesse am Tl^{205} nachzuweisen und den WQ -Verlauf zu bestimmen.

Bestrahlung.

10 g $Tl(NO_3)_2$ wurden zusammen mit den Cu- und Ta-Scheiben 90 min lang bestrahlt. Es wurden 13 Bestrahlungen bei verschiedener Grenzenergie des Betatrons vorgenommen. Zusätzlich wurde eine Bestrahlung von 20 g $Tl(NO_3)_2$ 7 h lang durchgeführt, um das 3,3 d Au^{199} hervortreten zu lassen. Diese längere Aktivität wurde schon von HEINRICH et al.³⁸⁾ beobachtet.

Chemie.

Die $Tl(NO_3)_2$ -Probe wurde in 150 ml heissem Wasser aufgelöst und 20 mg Au^{+3} als Träger zugefügt. Zur kochenden Lösung wurden 2 g Oxalsäure zugegeben, worauf das Gold als flockiger roter Niederschlag erschien. Dieser wurde auf einem 30-mm- \varnothing -Papierfilter filtriert und mit 100 ml heissem Wasser gewaschen und durch Saugen getrocknet. Die Ausbeute wurde nach Beendigung der Aktivitätsmessung und Calcination des Filters gravimetrisch bestimmt und schwankte zwischen 97 und 100%. Die in der Probe vorhandene starke 11,5-d-Aktivität des Thalliums konnte durch die Trennung

in jedem Fall auf weniger als 1,5% der Goldaktivität zur Zeit des Messbeginns reduziert werden. Die Trennung nahm 20 min in Anspruch.

Aus der 7 h lang bestrahlten Probe wurde das Gold elektrolytisch auf ein Platinnetz abgeschieden, indem das Thalliumnitrat in Wasser gelöst und das Gold durch die Zugabe von 2 g KCN als Cyanid während 30 min elektrolysiert wurde.

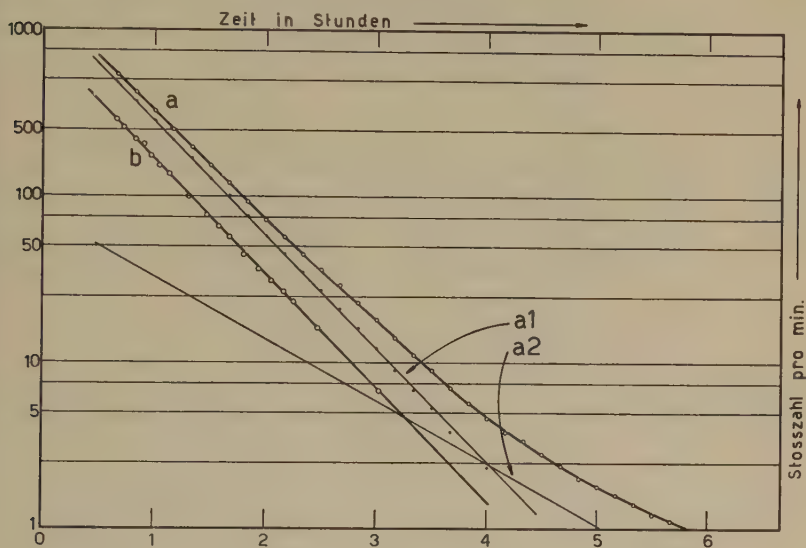


Fig. 12.

Typische Abfallkurven des vom bestrahlten Antimon abgetrennten Goldes.

a) Bestrahlt mit 32 MeV Grenzenergie.

a1) 26 min Au^{201} aus $\text{Tl}^{205}(\gamma, \alpha) \text{Au}^{201}$.

a2) 48 min Au^{200} aus $\text{Tl}^{205}(\gamma, n\alpha) \text{Au}^{200}$.

b) Bestrahlt mit 27 MeV Grenzenergie: Reines Au^{201} .

Die Aktivitäten und ihre Messung.

Die Bestrahlungen ergaben die 26 ± 1 -min- β^- -Aktivität des Au^{201} sowie eine zu Messbeginn etwa 100mal schwächere langlebige Komponente, welche durch das Zusammenspiel des 3,3 d Au^{199} aus $\text{Tl}^{203}(\gamma, \alpha) \text{Au}^{199}$, des 2,7 d Au^{198} aus $\text{Tl}^{203}(\gamma, n\alpha) \text{Au}^{198}$ sowie des 11,5 d Tl^{202} aus $\text{Tl}^{203}(\gamma, n) \text{Tl}^{202}$ zustandekam.

Bestrahlungen mit über 29 MeV Grenzenergie zeigten die zusätzliche 48-min- β^- -Aktivität des Au^{200} aus $\text{Tl}^{205}(\gamma, n\alpha) \text{Au}^{200}$.

Der Abfall wurde in jedem Fall über 12 h lang verfolgt. Figur 12 zeigt zwei typische Abfallkurven: Die Grenzenergie ist in einem Fall unter, im anderen über dem Schwellenwert des $(\gamma, n\alpha)$ -Prozesses, der die 48-min- Au^{200} -Aktivität hervorruft.

Diese Messungen wurden mit einem 2-mg/cm²-Stirnzählrohr durchgeführt, bis auf die Einzelmessung, welche der 7 h langen Bestrahlung mit 32 MeV Grenzenergie und elektrolytischer Goldabscheidung folgte. Diese wurde mit einem dünnwandigen Aluminiumzählrohr durchgeführt. Diese Abfallkurve wurde während

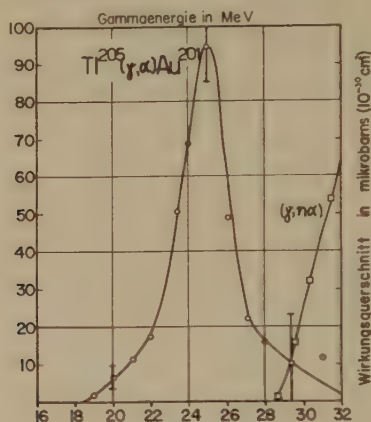


Fig. 13.

Wirkungsquerschnittsverlauf der Reaktionen $\text{Tl}^{205}(\gamma, \alpha)\text{Au}^{201}$ und $\text{Tl}^{205}(\gamma, n\alpha)\text{Au}^{200}$.

zwei Wochen verfolgt. Die 11,5 d Tl-Aktivität trat in diesem Falle nicht auf. Als Halbwertszeit der schwachen Aktivität ergab sich $3,0 \pm 0,5$ d. Sie konnte nicht in zwei Komponenten aufgelöst wer-

Tabelle 8.

Reaktionsdaten von $\text{Tl}^{205}(\gamma, \alpha)\text{Au}^{201}$ und $\text{Tl}^{205}(\gamma, n\alpha)\text{Au}^{200}$.

*: Bei 32 MeV noch am Steigen.

Reaktionstyp	γ, α	$\gamma, n\alpha$
Bindungsenergie Q (MeV)	$0,9 \pm 3,1$	$8,1 \pm 4,0$
Coulomb-Barriere B_C (MeV)	21,9	21,9
$Q + B_C$ (MeV)	$22,8 \pm 3,1$	$30,0 \pm 4,0$
Einsatz (MeV)	$19,0 \pm 1,0$	$28,5 \pm 1,0$
σ_{max} bei (MeV)	$25,0 \pm 1,0$	—
σ_{max} (μb)	95 ± 20	65*
σ_{int} (MeV mb)	$0,35 \pm 0,07$	0,16*
Ausbeute ($\alpha/\text{Mol } r$)	2400 ± 500	1100*

den, die den Prozessen $\text{Tl}^{203}(\gamma, \alpha)\text{Au}^{199}$ $3,2 \pm 0,1$ d und $\text{Tl}^{203}(\gamma, n\alpha)\text{Au}^{198}$ $2,70 \pm 0,04$ d entsprechen*).

*) HEINRICH, WAEFFLER und WALTER³⁸⁾ haben die Ausbeute der Reaktion $\text{Tl}^{203}(\gamma, \alpha)\text{Au}^{199}$ für 31 MeV Gammastrahlen bestimmt. Es handelt sich dabei aber um die Summe der Ausbeuten der (γ, α) - und $(\gamma, n\alpha)$ -Reaktionen.

Die Wirkungsquerschnitte.

Aus den Aktivierungsmessungen der beiden Reaktionen wurden ihre Wirkungsquerschnitte mittels der Photondifferenzenmethode bestimmt. Diese sind in Figur 13 dargestellt. Die wichtigsten Reaktionsdaten sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Für das leichtere Tl^{203} -Isotop ergab sich ebenfalls der Wert für die Ausbeute der (γ, α) - und der $(\gamma, n\alpha)$ -Reaktion zusammen:

$$A = 920 \pm 200 \alpha/\text{Mol } r$$

$$\sigma_{\text{int}} = 0,13 \pm 0,03 \text{ MeV mb}$$

V. Diskussion der Eigenschaften der (γ, α) -Prozesse.

Im folgenden sind diejenigen Eigenschaften der durch Gammastrahlung hervorgerufenen künstlichen Alpharadioaktivität zusammengestellt, die uns gegenwärtig bekannt sind.

16. Der Wirkungsquerschnittsverlauf.

Die fünf Fälle, in denen der WQ-Verlauf des (γ, α) -Prozesses in Funktion der Photonenergie bekannt ist, sind in Figur 14 aufgezeichnet. Die wichtigsten Reaktionsdaten sind in Tabelle 9 zu-

Tabelle 9.

Wichtigste Reaktionsdaten der bekannten (γ, α) -WQe.

- a) ${}_{29}\text{Cu}^{65}(\gamma, \alpha)\text{Co}^{61}$ nach Ref. 33. b) ${}_{35}\text{Br}^{81}(\gamma, \alpha)\text{As}^{77}$ nach Ref. 35.
 c) ${}_{37}\text{Rb}^{87}(\gamma, \alpha)\text{Br}^{83}$ nach Ref. 33. d) ${}_{51}\text{Sb}^{121}(\gamma, \alpha)\text{In}^{117\text{m}}$ diese Arbeit.
 e) ${}_{81}\text{Tl}^{205}(\gamma, \alpha)\text{Au}^{201}$ diese Arbeit.

Reaktion	a	b	c	d	e
Q_1 (MeV) n. Massenformel ⁴³⁾	6,1	5,4	5,5	2,4	-4,2
Q_2 (MeV) n. WAPSTRA ⁴⁷⁾	$6,3 \pm 0,4$	$6,4 \pm 0,3$	$7,8 \pm 0,3$	$3,4 \pm 1,0$	$0,9 \pm 3,1$
Coulomb-Barr. BC^*) (MeV)	10	11,4	11,9	14,9	21,9
$Q_1 + \text{BC}$ (MeV)	16,1	16,8	17,4	17,3	17,7
$Q_2 + \text{BC}$ (MeV)	16,3	17,4	19,7	18,3	82,8
Einsatzenergie (MeV)	13,5	14	14	19	19
σ_{max} bei (MeV)	22	21,5	23,5	25	26
σ_{max} (μb)	1550	300	80	90	80
Neutronenbind. E. (MeV)	10,8	9,7	9,6	9,0	7,2
Halbwertsbreite (MeV)	7,5	4	7	3,5	3,5

sammengestellt. Man stellt fest, dass die (γ, α) -Querschnitte einen resonanzartigen Verlauf haben. Diese Resonanz ist keine Folge der Riesenresonanz des Photoneinfangs: Für schwere Kerne findet

*) Siehe Fussnote Tabelle 10.

die (γ, α) -Resonanz bei wesentlich höheren Energien statt, als der Resonanzeinfang der Photonen (s. z. B. Sb, Tl).

Der Einsatz des (γ, α) -WQes fällt zusammen mit der Summe von Alphabindungsenergie und Coulomb-Energie, kann aber auch um

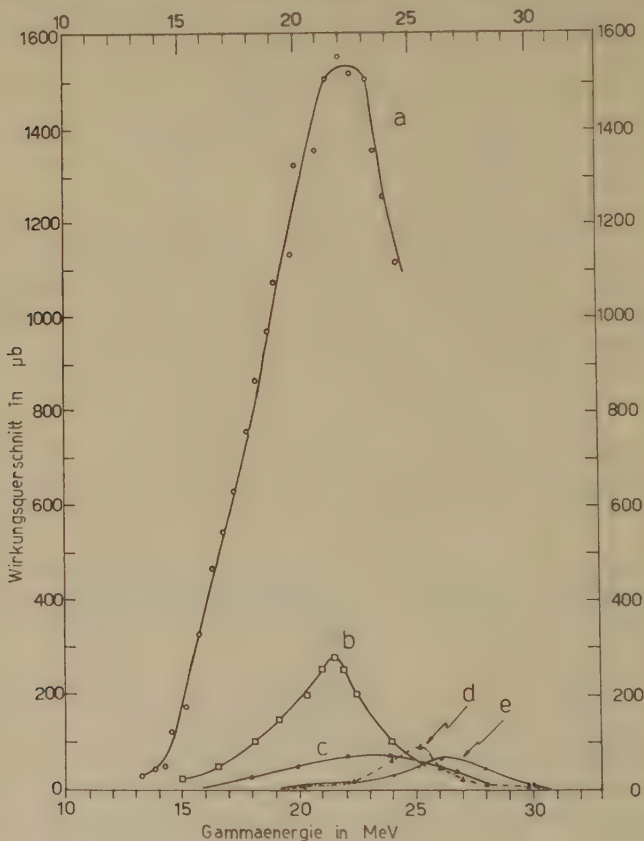


Fig. 14.

Wirkungsquerschnittsverlauf der bekannten (γ, α) -Reaktionen.

- a) $\text{Cu}^{65}(\gamma, \alpha)\text{Co}^{61}$ nach HASLAM, SMITH und TAYLOR³³⁾.
- b) $\text{Br}^{81}(\gamma, \alpha)\text{As}^{77}$ nach TAYLOR und HASLAM³⁵⁾.
- c) $\text{Rb}^{87}(\gamma, \alpha)\text{Br}^{83}$ nach HASLAM und SKARSGARD^{33) 36)}.
- d) $\text{Sb}^{121}(\gamma, \alpha)\text{In}^{117m}$ nach dieser Arbeit.
- e) $\text{Tl}^{205}(\gamma, \alpha)\text{Au}^{201}$ nach dieser Arbeit.

1–2 MeV niedriger sein als diese. Der Abfall des WQes findet bei einer Energie statt, welche der Bindungsenergie des nächsten Neutrons im Kern entspricht. Am Beispiel des Thalliums sieht man, dass der $(\gamma, n\alpha)$ -Prozess den (γ, α) -Prozess tatsächlich ablöst. Es handelt sich also bei den dargestellten WQen nicht um eine echte

Resonanz und auch nicht um die Widerspiegelung der Photoneinfangsresonanz. Es ist vielmehr zu vermuten, dass die WQ summe der (γ, α) -, $(\gamma, n\alpha)$ -, $(\gamma, 2n\alpha)$ - usw. Prozesse eine flache, nicht resonanzartige Funktion der Gammaenergie darstellen.

Die in Tabelle 9 angegebene Energien des WQ maximums sowie die Halbwertsbreite sollen nicht genauer als ± 1 – 2 MeV genau betrachtet werden. Die Photondifferenzienmethode gestattet keine genauere Bestimmung.

17. Energiespektrum der emittierten Alphateilchen.

In Figur 15 sind die von uns gemessenen Alphaspektren dargestellt. Für die leichten Elemente ist noch eine Feinstruktur erkennbar, welche durch die Übergänge in wenige, wohldefinierte Niveaus

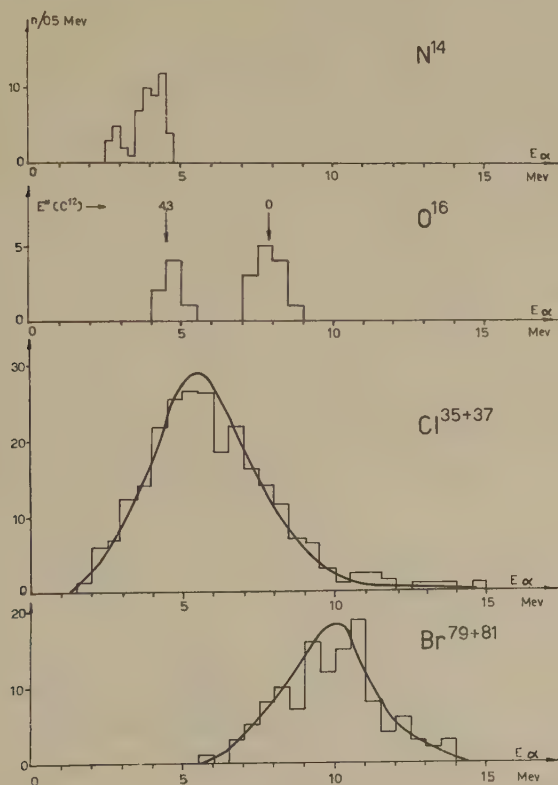


Fig. 15.

Energiespektrum der Alphateilchen emittiert aus gammaangeregten Atomkernen. N^{14} und O^{16} mit 17,6 MeV Li-Gammas, Cl und Br mit dem 32-MeV-Betatron bestrahlt. Messungen mittels Kernphotoplatten.

zustande kommt. Bei den schweren Elementen ist das Alphaspektrum einer Gaussverteilung ähnlich. Die Lage des Maximums dieser Verteilung ist in Tabelle 10 mit der Höhe der Coulomb-Barriere verglichen*).

Tabelle 10.

Daten der Alphaspektren emittiert aus Kernen, die mit der 32-MeV-Betatron-Gammastrahlung angeregt wurden.

Element	$E_{\alpha} \text{ Max}$ (MeV)	$\Gamma \frac{1}{2}$ (MeV)	B_C (MeV)
Chlor	5,5	4	6,7
Brom	10	4	11,4

In anderen Messungen⁴⁵⁾ traten zwei Maxima des Alphaspektrums auf. Wir fanden nur eines.

Ein wesentliches Merkmal der Energieverteilung ist die Gegenwart vieler Alphateilchen, die eine kleinere Energie besitzen als die Höhe der klassischen Coulomb-Barriere. In der Tat liegt auch das Maximum der Verteilung niedriger als die Barrierenhöhe. Es muss daher angenommen werden, dass die effektive Coulomb-Barriere niedriger ist als die klassische. Eine solche niedrige Barriere kann abgeleitet werden, wenn man nach TOLHOEK und BRUSSARD⁴⁸⁾ dem Coulomb-Potential ein Kern-Topfpotential überlagert, dessen Rand wegen der Verschwommenheit der Kernoberfläche abgerundet ist.

Wird eine niedrigere Coulomb-Barriere als richtig angenommen, so lässt sich damit auch die Frage lösen, warum bei der Kernverdampfung, die durch höchstenergetische kosmische Strahlung ausgelöst wird, zahlreiche Alphateilchen mit niedrigeren kinetischen Energie aus dem Kern treten als die Coulomb-Energie. Diese viel diskutierte Tatsache kann auf Grund der statistischen Theorie nicht verstanden werden.

Auch kann das Auftreten vieler energieärmerer Protonen in (n, p) -Prozessen^{40) 41)} durch die Annahme einer niedrigeren effektiven Coulomb-Barriere erklärt werden.

Einen anderen Hinweis auf die niedrigere Coulomb-Barriere erhält man durch die Betrachtung der Einsatzenergie der (γ, α) -Prozesse (Tab. 9). Es ist ersichtlich, dass diese Einsatzenergie niedriger sein kann als die Summe der Bindungsenergie des Alphateilchens und die klassische Coulomb-Energie.

*) Diese wurde nach folgender Formel berechnet:

$$B_C = 2Ze^2/R_K + R_{\alpha} \quad R_K = 1,50 \times 10^{-13} A^{1/3}.$$

18. Abhängigkeit der Alphaausbeute (integrierter Wirkungsquerschnitt) von der Kernladungszahl.

In Figur 17 sind in Funktion der Kernladungszahl die Ausbeuten der (γ, n) -, (γ, p) - und (γ, α) -Prozesse eingetragen. Tabelle 11 fasst die Ausbeuten der (γ, α) -Reaktionen zusammen.

Tabelle 11.

Integrierte Wirkungsquerschnitte und Ausbeuten der künstlichen Alphaaktivität von Kernen nach Gammaanregung mit Betatron. (Die $[\gamma, \alpha]$ -Ausbeuten bei 32 MeV umfassen den gesamten resonanzartigen WQ -Verlauf. Die $(\gamma, n\alpha)$ -Ausbeuten erfassen nur einen Bruchteil des WQ es, da dieser bei 32 MeV noch im Anstieg ist).

Isotop	σ_{int} (MeV mb)	Ausbeute (α /Mol r)	Max. Betatron- energie (MeV)	Referenz
(γ, α)				
Li ⁷	1	6800	24	TITTERTON und BRINKLEY ²²⁾
C ¹²	3,1	21000	31	TELEGDI und EDER ⁴⁹⁾ GOWARD und WILKINS ⁵⁰⁾
N ¹⁴	1,4	9500	31	STOLL ²⁷⁾
O ¹⁶	1,6	11000	31	STOLL
Cl ³⁷			32	diese Arbeit
V ⁵¹	5,5	38000	32	diese Arbeit
Cu ⁶⁵	10	68000	32	diese Arbeit
Br ⁸¹	1,3	8800	32	diese Arbeit
Rb ⁸⁷	0,52	3500	32	diese Arbeit
Ag ¹⁰⁹	0,2	1360	32	diese Arbeit
Sb ¹²¹	0,35	2400	32	diese Arbeit
Ta ¹⁸¹	0,14	950	32	diese Arbeit
Tl ²⁰⁵	0,35	2400	32	diese Arbeit
$(\gamma, n\alpha)$				
O ¹⁶	0,019	130	31	SCHMOUKER, ERDÖS, JORDAN und STOLL ²⁴⁾ und diese Arbeit
Cl ³⁷				
K ³⁹	0,3	2000	32	SCHMOUKER et al.
V ⁵¹	2,2	15000	32	diese Arbeit
Rb ^{85(*)}	0,3	2000	32	diese Arbeit
Rb ⁸⁷	0,05	340	32	diese Arbeit
Tl ²⁰⁵	0,16	1100	32	diese Arbeit

Besonders zu beachten ist, dass die (γ, α) -Ausbeuten bei hohen Z nicht stark absinken, sondern zwischen $Z = 40$ und $Z = 90$ stationär bleiben. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Ausbeute der

(γ, p) -Reaktionen. Eine einfache Erklärung dieses Verhaltens bietet sich durch Figur 16. Darin ist reliefartig der Dipol-Gammaeinfang — sogenannte Riesenresonanz — in Abhängigkeit von der Kernladungszahl und der Gammaenergie dargestellt. Längs der Gratlinie ist der maximale WQ des Gammaeinfangs gelegen. Die weiteren zwei geraden Linien stellen die Z -Abhängigkeit der Energie dar,

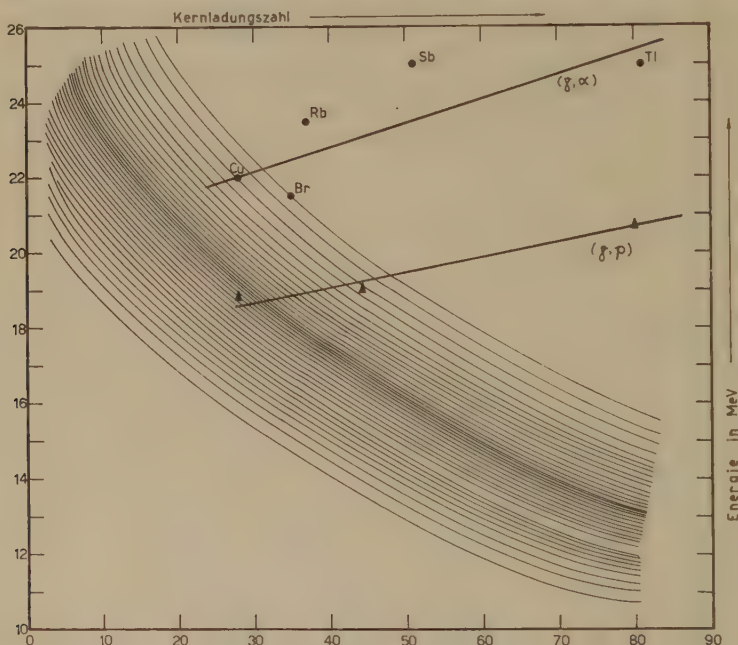


Fig. 16.

Reliefartige Darstellung der Riesenresonanz des Photoneinfangs in Funktion der Kernladungszahl und der Gammaenergie. Eingezeichnet sind ferner die Geraden, längs denen die (γ, p) - bzw. (γ, α) -Reaktionen ihren maximalen Wirkungsquerschnitt annehmen.

bei der die (γ, p) bzw. (γ, α) -Reaktionen ihre maximale WQ_e annehmen. Die Berechnung der Geraden wird im Anhang angegeben; sie trägt den Schwankungen der Bindungsenergie keine Rechnung.

Auf Grund dieser Figur 16 erwartet man, dass für diejenigen Z , für die das WQ_s -Maximum des (γ, α) -Prozesses in die Riesenresonanz fällt, die höchsten Querschnitte resultieren. Der Bereich der Z -Werte, wo die Gerade des (γ, α) - WQ_s -Maximums die Riesenresonanz verlässt, wird durch den steilen Abfall der (γ, α) -Querschnitte in Funktion von Z gekennzeichnet sein.

Durch Vergleich mit Figur 17 sieht man, dass diese Erwartungen sowohl in bezug auf die (γ, α) - als auch in bezug auf die (γ, p) -Quer-

schnitte erfüllt werden: Die (γ, α) -Querschnitte sind für $Z \simeq 20-30$ am grössten, und nach dem steilen Abfall bei $Z \simeq 32$ sind sie relativ konstant. Die (γ, p) -Querschnitte nehmen ihr Maximum bei $Z \simeq 28-36$ an, und ihr steilster Abfall liegt bei $Z \simeq 45$.

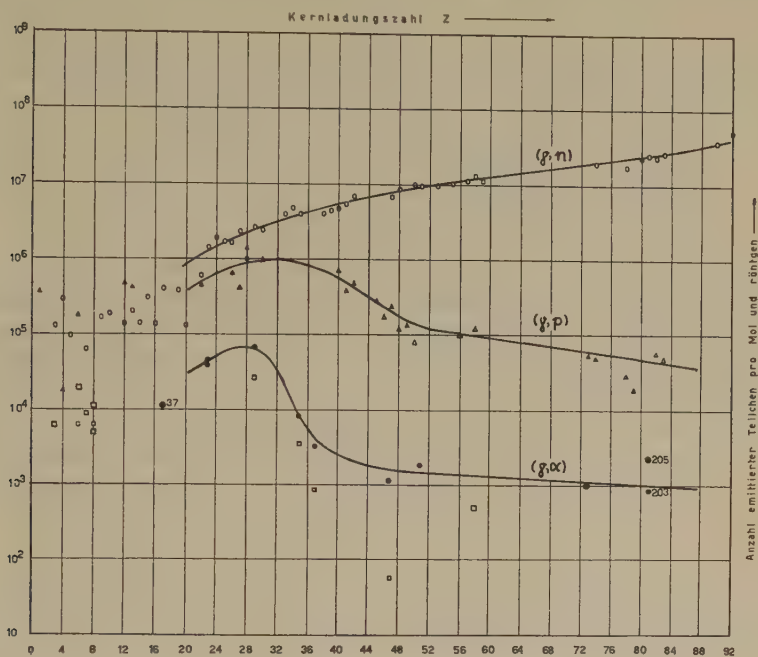


Fig. 17.

Ausbeuten der (γ, n) -, (γ, p) - und (γ, α) -Reaktionen.

- = (γ, n) -Ausbeuten mit 22 MeV Betatron bestimmt, nach PRICE und KERST⁵¹.
- △ = (γ, p) -Ausbeuten mit 23,5 MeV Betatron bestimmt, nach WEINSTOCK und HALPERN⁵²). ergänzt durch Punkte von DIVEN und ALMY, TOMS und STEPHENS.
- = (γ, α) -Ausbeuten mit 24 MeV Betatron bestimmt, nach GREENBERG, TAYLOR und HASLAM³²), ergänzt durch Punkte von TITTERTON und BRINKLEY²³), TELEGDI und EDER⁴⁹) und STOLL²⁷).
- = (γ, α) -Ausbeuten mit 32 MeV Betatron bestimmt, nach dieser Arbeit.

Auch feinere Einzelheiten werden durch diese Betrachtung richtig wiedergegeben. Die Bindungsenergie des Alphateilchens im $^{87}_{37}\text{Rb}$ ist besonders hoch. Sie ist um $1,4 \pm 0,6$ MeV höher als die vom benachbarten $^{81}_{35}\text{Br}$. Das WQs -Maximum der Reaktion $\text{Rb}^{87}(\gamma, \alpha) \text{Br}^{83}$ liegt dementsprechend um 2 MeV höher als das von $\text{Br}^{81}(\gamma, \alpha) \text{As}^{77}$. Aus Figur 16 ersieht man, dass dadurch das WQs -Maximum von Rb schon weit ausserhalb der Riesenresonanz fällt, währenddem Br noch an deren Grenze liegt. Deshalb ist der (γ, α) -

Querschnitt von Rb um den Faktor 3,6 kleiner als derjenige des Br, obwohl die Z -Differenz nur 2 beträgt.

Ein analoges Beispiel bietet der (γ, p) -Prozess an Mo^{92} und $\text{Mo}^{100\ 42}$.

Anhang.

Die Geraden der WQ -Maxima der (γ, α) - und (γ, p) -Prozesse werden je durch eine Gleichung folgender Form wiedergegeben:

$$E_{\max} = Q(Z) + B(Z) + 1,2 \Gamma \quad Z > 30$$

$Q(Z)$ = Bindungsenergie

$B(Z)$ = Höhe der Coulomb-Barriere

$1/2 \Gamma = E_{\max} - E_{\text{einsatz}} = \text{Halbe Breite der } WQ\text{-Kurve.}$

Um $Q(Z)$ zu erhalten, errechneten wir die Protonen- und Alpha-Bindungsenergien aller stabiler Isotope aus den Wapstraschen experimentellen Massenwerten. Trägt man diese Bindungsenergien in Funktion der Kernladungszahl auf, so streuen diese Werte für $Z > 30$ um die folgenden Geraden

$$Q_p(Z) = (9,8 - 0,035 Z) \text{ MeV} \quad Z > 30$$

$$Q_\alpha(Z) = (11,7 - 0,176 Z) \text{ MeV} \quad Z > 30$$

Die Höhe der Coulomb-Barriere wird für $Z > 30$ durch

$$B_p(Z) = (2,5 + 0,116 Z) \text{ MeV} \quad Z > 30$$

$$B_\alpha(Z) = (3,7 + 0,224 Z) \text{ MeV} \quad Z > 30$$

wiedergegeben⁴³). $1/2 \Gamma$ ist für $Z = 40$ zu 5 MeV und für $Z = 80$ zu 3 MeV experimentell bestimmt worden⁴⁴).

19. Weitere Eigenschaften.

Es scheint uns unzulässig, aus den heute bekannten Ergebnissen der (γ, α) -Reaktionen Schlüsse über die Gültigkeit der statistischen Theorie zu ziehen oder daran die Niveaudichteformel zu prüfen. Es sind hauptsächlich zwei Gründe, welche diese Auffassung rechtfertigen. Der eine ist, dass die Coulomb-Transmissionskoeffizienten nur qualitativ bekannt sind⁴⁶). Es fehlt eine theoretische Arbeit, welche diese Koeffizienten für eine abgerundete Coulomb-Barriere mit ausreichender Genauigkeit errechnet für Alphateilchen, deren Energie von der Grössenordnung der Barrierenhöhe ist.

Ferner ist jeder Vergleich mit der statistischen Theorie unmöglich, solange nichts über die Preformationswahrscheinlichkeit von Teilchengruppen im Kern bekannt ist. Wir sehen keinen Grund zur Annahme, dass diese Wahrscheinlichkeit für Alphateilchen eins ist. TOLHOEK und BRÜSSARD⁴⁸) haben gezeigt, wie die Theorie der natürlichen Alphaemission modifiziert werden kann, um dieselben

Ergebnisse zu liefern wie die Gamowsche Theorie — ohne die Transformationswahrscheinlichkeit der Alphateilchen als eins annehmen zu müssen. Sie setzen diese als ein Überlappungsintegral der korrelationsfreien Wellenfunktionen von vier Nukleonen an. Sobald weitere Ergebnisse über die (γ, t) - und (γ, d) -Reaktionen bekannt sein werden, sollte es möglich sein, durch Vergleich der Wahrscheinlichkeiten der n , d und t -Emission zu prüfen, ob die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines d oder t tatsächlich dem einfachen Gesetz der Überlagerung gehorcht oder nicht. Bei Kenntnis der Transmissionskoeffizienten für α -Teilchen wird dann möglich sein, die (γ, α) -Reaktionen in die statistische Theorie einzubeziehen.

Beachtenswert ist es, dass in allen Fällen, in denen durch die (γ, α) -Reaktion ein Kern auch im isomeren Zustand entstehen kann, dieses Isomer mit derselben Häufigkeit entsteht, als der Grundzustand. Dieses Verhalten haben wir auch bei der Untersuchung der (γ, p) -Reaktion festgestellt. Dieser Effekt ist schon bei (p, n) -Reaktionen beobachtet worden*). Er zeigt, dass bei Gammaeinfang und anschliessender Alphaemission auch Zustände mit hohem Spin des Endkerns auftreten, welche durch Gammakaskaden schliesslich auf das Isomer führen.

Verdankung.

Unser herzlichster Dank gebührt den Herren PD. Dr. P. JORDAN, A. EL SIOUFI, S. BERNASCONI, L. PREUSS und F. TANNER, die uns bei der Durchführung dieser Arbeit mit Rat und Tat beigestanden sind.

Herrn Prof. Dr. H. R. SCHINZ danken wir für die Überlassung des Betatrons am Universitäts-Röntgeninstitut des Kantonsspitals Zürich.

Literaturverzeichnis.

- ¹⁾ J. S. LEVINGER, Ann. Rev. Nuclear Sc. **4**, 13 (1954).
- ²⁾ C. G. SACHS und L. L. FOLDY, Phys. Rev. **80**, 824 (1950).
- ³⁾ G. G. BALDWIN und G. S. KLAIBER, Phys. Rev. **73**, 1156 (1948).
- ⁴⁾ H. W. KOCH, Proc. Glasgow Conf. Nuclear and Meson Phys., Pergamon Press, London 1954.
- ⁵⁾ J. L. BURKHARDT, E. J. WINHOLD und T. H. DUPREE, Phys. Rev. **100**, 199 (1955).
- ⁶⁾ P. ERDÖS und F. TANNER, ETH., unveröffentlicht.
- ⁷⁾ R. WIDERÖS, BBC.-Mitteilungen **38**, 272 (1951).
- ⁸⁾ V. L. TELEGDI und M. EDER, BBC.-Mitteilungen **38**, 272 (1951).
- ⁹⁾ L. PREUSS, Diplomarbeit ETH. (1955), passim.
- ¹⁰⁾ L. KATZ und A. G. W. CAMERON, Can. J. Phys. **29**, 518 (1951).
- ¹¹⁾ L. V. SPENCER, Nat. Bur. Stand. Rep. **1531** (1952).

*) PD. Dr. P. MARMIER verdanke ich wertvolle Bemerkungen über diesen Punkt.

- 12) L. I. SCHIFF, Phys. Rev. **70**, 87 (1946), und **83**, 252 (1951).
Siehe auch ADAMS, Phys. Rev. **74**, 1707 (1948).
- 13) H. E. JOHNS, L. KATZ, R. A. DOUGLAS und R. N. H. HASLAM, Phys. Rev. **80**, 1062 (1951).
- 14) O. SEIPPEL, Diplomarbeit ETH. (1952).
- 15) J. HEINTZE und H. FISCHBECK, Zeitsch. f. Phys. **141**, 277 (1957).
- 16) J. M. HOLLANDER, I. PERLMAN und G. T. SEABORG, Rev. Mod. Phys. **25**.
- 17) P. ERDÖS, Diplomarbeit ETH. (1953).
- 18) P. ERDÖS, P. STOLL, M. WÄCHTER und V. WATAGHIN, Nuovo Cim. **12**, 639 (1954).
- 19) M. GOLDEMBERG und L. KATZ, Can. J. Phys. **32**, 49 (1954).
- 20) E. W. TITERTON und T. A. BRINKLEY, Proc. Phys. Soc. (London) **67A**, 469 (1954).
- 21) R. RUBIN und M. WALTER, Helv. Phys. Acta **27**, 263 (1954).
- 22) E. W. TITERTON und T. A. BRINKLEY, Proc. Phys. Soc. (London) **66A**, 579 (1953).
- 23) K. LOCHER und P. STOLL, Phys. Rev. **90**, 164 (1953).
- 24) P. ERDÖS, P. SCHERRER und P. STOLL, Helv. Phys. Acta **27**, 207 (1953).
- 25) C. H. MILLAR und A. G. W. CAMERON, Phys. Rev. **78**, 78 (1950).
- 26) C. H. MILLAR und A. G. W. CAMERON, Canad. J. Phys. **31**, 723 (1953).
- 27) P. STOLL, Helv. Phys. Acta **27**, 395 (1954).
- 28) F. K. GOWARD und J. J. WILKINS, Proc. Roy. Soc. **217**, 357 (1953).
- 29) J. SCHMOUKER, P. ERDÖS, P. JORDAN und P. STOLL, J. Phys. Rad. **16**, 169 (1955).
- 30) K. LOCHER, Diplomarbeit ETH. (1952).
- 31) R. B. HOLZMAN und N. SUGARMAN, Phys. Rev. **87**, 633 (1952).
- 32) L. GREENBERG, J. G. V. TAYLOR und R. N. H. HASLAM, Phys. Rev. **95**, 1540 (1954).
- 33) R. N. H. HASLAM, J. SMITH und J. G. V. TAYLOR, Phys. Rev. **84**, 840 (1951).
- 34) P. ERDÖS, P. JORDAN, D. MAEDER und P. STOLL, Helv. Phys. Acta **28**, 323 (1955).
- 35) J. G. V. TAYLOR und R. N. H. HASLAM, Phys. Rev. **87**, 1138 (1952).
- 36) R. N. H. HASLAM und H. M. SKARSGARD, Phys. Rev. **81**, 479 (1951).
- 37) H. DE LABOULAYE und J. BEYDON, C. R. Acad. Sc. **239**, 411 (1954).
- 38) F. HEINRICH, H. WÄFFLER und M. WALTER, Helv. Phys. Acta **29**, 3 (1956).
- 39) W. BIRNER und P. ERDÖS, unveröffentlicht.
- 40) L. COLLI, U. FACCHINI und S. MICHELETTI, Nuovo Cim. **5**, 502 (1957).
- 41) D. L. ALLAN, Proc. Phys. Soc. (London) **60**, 000 (1957).
- 42) W. A. BUTLER und G. M. ALMY, Phys. Rev. **91**, 58 (1953).
- 43) C. N. MARTIN, Tables de Physique Nucléaire, Gauthier-Villars, Paris (1954).
- 44) K. STRAUCH, Ann. Rev. Nucl. Sc. **2**, 105 (1953).
- 45) R. N. H. HASLAM, A. G. W. CAMERON, Y. CROKE und Y. CROSBY, Can. J. Phys. **30**, 349 (1952).
- 46) J. BLATT und V. WEISSKOPF, Theoretical Nuclear Physics, passim, Wiley, N.Y. (1955).
- 47) A. H. WAPSTRA, Physica **21**, 367 (1957).
- 48) H. A. TOLHOEK und P. J. BRUSSARD, Physica **21**, 449 (1955).
- 49) M. EDER und V. L. TELEGI, Helv. Phys. Acta **25**, 55 (1952).
- 50) F. K. GOWARD und J. J. WILKINS, Proc. Roy. Soc. (London) **217A**, 357 (1953).
- 51) G. A. PRICE und D. W. KERST, Phys. Rev. **77**, 806 (1950).
- 52) E. W. V. WEINSTOCK und J. HALPERN, Phys. Rev. **94**, 1651 (1954).

HELVETICA PHYSICA ACTA

VOLUMEN XXX

INHALTSVERZEICHNIS — TABLE DES MATIÈRES

Fasciculus I.

15. III. 1957.

H. WILD und O. HUBER: Hochauflösendes Beta-Spektrometer neuer Bauart	3
P. JORDAN et M. POCHON: Détermination des coefficients de diffusion de l'argent et de l'iode dans les trois modifications de l'iodure d'argent par la méthode des échanges isotopiques hétérogènes	33
J. L. OLSEN and H. ROHRER: The Volume Change at the Superconducting Transition	49
H. R. STRIEBEL und P. HUBER: Streuung schneller Neutronen an Helium im Energiegebiet 2,61—4,09 MeV	67
H. W. HOLDAWAY: A Note on Electromagnetic Flowmeters of Rectangular Cross-Section	85
RICHARD A. OGG: High Resolution Proton Magnetic Resonance in Water and the Concept of Hydrogen Bonding	89
P. DIEHL: Elektrostatisch induzierte Verschiebung von kernmagnetischen Protonenresonanzlinien in verdünnten polaren Flüssigkeiten	91

Fasciculus II-III.

1. VI. 1957.

M. R. SCHAFFROTH, S. T. BUTLER, and J. M. BLATT: Quasichemical Equilibrium Approach to Superconductivity	93
G. WENTZEL: A Hyperon Model	135
J. M. JAUCH: On the Relation Between Scattering Phase and Bound States	143
E. WÜRGER, K. P. MEYER und P. HUBER: Lebensdauer und Zerfallsschema von U^{235}	157
K. BLEULER and CH. TERREAUX: Nuclear Levels and Shell Structure . . .	183
G. F. ALFREY and K. N. R. TAYLOR: Exhaustion barriers in zinc sulphide .	206
G. F. ALFREY and K. N. R. TAYLOR: Exhaustion barriers in zinc sulphide .	206
E. C. G. STUECKELBERG: Théorie de la Radiation de Photons de Masse arbitrairement petite	209
ROLAND BEELER et DOMINIQUE ROUX: Résonance paramagnétique aux très basses fréquences	216

Fasciculus IV.

15. VIII. 1957.

Bericht über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft	221
E. MOOSER und W. B. PEARSON: Über eine Beziehung zwischen Halbleiterstrukturen und Atomeigenschaften	222
T. FISCHER und K. A. MÜLLER: Zur Frage des Einbaus von Mangan in α -Zinn	223
G. BUSCH und O. VOGT: Magnetische Suszeptibilität vom flüssigen Selen und Tellur	224
R. JAGGI: Hall-Effekt in Abhängigkeit von der magnetischen Induktion	228
G. BUSCH und J. MÜLLER: Kritische Magnetfelder von supraleitendem Vanadium	230
J.-P. JAN: A propos de l'effet Hall de l'alliage Fe_3Al	233
H. J. GERRITSEN, W. RUPPEL und A. ROSE: Photoleitfähigkeit von Zinkoxyd bei Ohmschen und sperrenden Kontakten	235
W. RUPPEL, A. ROSE und H. J. GERRITSEN: Versuch einer chemischen Deutung der Energieniveaus in Festkörpern	238
A. ROSE: Maximum Performance of Photoconductors	242
WALTER J. MERZ: Schwärzung von ZnS und CdS -Einkristallen durch Licht	244
M. GRIBI und L. WEGMANN: Abhängigkeit des Kristallformfaktors von der Elektronengeschwindigkeit bei Feinstrahlbeugung an kleinen Einkristallen	246
H. LABHART: Atomabstände in langgestreckten Farbstoffmolekülen	248
RICHARD A. OGG and P. DIEHL: High Resolution Proton Magnetic Resonance Spectra and the Concept of Hydrogen Bonding	251
F. HERLACH, D. ABOAV, H. GRÄNicher und W. PETTER: Die antiferroelektrische Strukturumwandlung von $\text{Ag}_3\text{H}_3\text{IO}_6$ und $\text{Ag}_3\text{D}_3\text{IO}_6$	252
JEAN-PIERRE BOREL et CLAUDE MANUS: Un nouveau type de spectrographie Hertzien pour l'observation de la résonance électronique dans le domaine des ondes métriques et décimétriques	254
P. HUBER und R. WAGNER: Reaktionsmechanismus der (n, 2-n.)-Reaktion an Be^9 und differentieller Querschnitt für $\varphi = 90^\circ$ bei einer Neutronenenergie von 3,7 MeV	257
W. E. STEPHENS und H. H. STAUB: Paarerzeugung durch schnelle Protonen	260
P. DEBRUNNER und W. KÜNDIG: Nachweis der Paritätsverletzung durch β - γ -Polarisationskorrelation an Co^{60}	261
A. EL SIOUFI, P. ERDÖS und P. STOLL: (γ , np)-Prozesse am Mo^{92} und Zn^{66}	264
A. EL SIOUFI, P. ERDÖS und P. STOLL: Der (γ , α)-Prozess an Thallium	266
E. BRUN, J. OESER und H. H. STAUB: Spin und magnetisches Moment von Zr^{91}	267
W. BEUSCH, P. ERDÖS, D. MAEDER und P. STOLL: Über den Zerfall von Cu^{67}	268
J. BRUNNER, J. HALTER und CH. PERDRISAT: Die Zerfallsschemata von Hg—Au^{195} und Hg—Au^{193}	269
H. PAUL und H. WARHANEK: Zum Zerfallschema des AcX (Ra^{223})	272
F. G. HOUTERMANS und H. STAUFFER: Thermolumineszenz als Mittel zur Untersuchung der Temperatur- und Strahlungsgeschichte von Mineralien und Gesteinen	274
E. LOHRMANN: Multiple Meson Production in the Cosmic Radiation	278

R. WEILL, M. GAILLOUD et PH. ROSSELET: Formation des traces de paires d'électrons de haute énergie dans l'émulsion photographique .	278
M. GAILLOUD, R. WEILL et PH. ROSSELET: Mesures de libres parcours moyens de production directe de paires d'électrons par les électrons de grande énergie. II. Correction pour faux tridents	280
E. BALDINGER und W. HEILPERN: Kompensations-Drosselspulen hoher Güte für Kaskadengeneratoren	282
J. BONANOMI, J. DE PRINS, J. HERRMANN et P. KARTASCHOFF: Stabilité d'étalons de fréquence à NH_3	288
J. BONANOMI, J. DE PRINS, J. HERRMANN und P. KARTASCHOFF: Mikrowellenspektrograph hoher Auflösung	290
M. BLOOM, A. RYTZ und H. STAUB: Eine Hochfrequenzionenquelle mit geringem Leistungsbedarf	292
H. PRIMAS: Ein Kernresonanzspektrograph mit hoher Auflösung. Teil I: Theorie der Linien deformationen in der hochauflösenden Kernresonanzspektroskopie	297
H. PRIMAS und Hs. H. GÜNTARD: Ein Kernresonanzspektrograph mit hoher Auflösung. Teil II: Beschreibung der Apparatur	315
H. PRIMAS und Hs. H. GÜNTARD: Herstellung sehr homogener axialsymmetrischer Magnetfelder	331
D. MAEDER: Aufbau grosser Signale und Reflexionsunterdrückung in magnetostriktiven Speicherleitungen mittels Vielfachwandlern	347

Fasciculus V.

15. X. 1957.

CHARLES RYTER: Résonance paramagnétique dans la bande de 10.000 MC/s. de l'euporium et du gadolinium soumis à un champ cristallin cubique .	353
ROGER LACROIX: Théorie de la résonance paramagnétique de l'euporium et du gadolinium soumis à un champ cristallin cubique	374
BRUNO BÜRCEL: Über die Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung bei beliebigem Spin	395
A. PETERMANN: Fourth order magnetic moment of the electron	407
RES JOST: Eine Bemerkung zum CTP-Theorem	409
G. WANDERS: Limite non-relativiste d'une équation de Bethe-Salpeter . .	417
W. CZAJA: Bifluidmodell und Schallabsorption in Helium II	447

Fasciculus VI.

20. XI. 1957.

Bericht über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft .	457
B. VITTOZ, M. MARTIN et R. MERCIER: Mesure de l'effet piécooptique des cristaux KCl	457
B. VITTOZ: Contribution à la théorie des propriétés optiques des cristaux ioniques parfaits	458
J.-P. JAN: Structure macromosaïque des cristaux: représentation géométrique et étude par les rayons X	461
P. DINICHERT: Défauts ponctuels dans les rubis	463
J. C. DECROLY, H. GRÄNICHNER et C. JACCARD: Caractère de la conductivité électrique de la glace	465

J. C. DECROLY et C. JACCARD: Croissance et raffinage contrôlés de cristaux de glace	468
G. BUSCH et P. JUNOD: Les propriétés électriques du sélénide d'argent Ag_2Se	470
G. BUSCH, R. KERN und B. LÜTHI: Oszillatorische magnetische Widerstandsänderung von n -Typ InSb bei tiefen Temperaturen und hohen Feldstärken	471
G. BUSCH, F. HÜLLIGER und R. JAGGI: Über die Feldparameter der galvan- und thermomagnetischen Transversaleffekte in Ferromagneten	472
D. RIVIER: Effets Hall et Righi-Leduc dans les ferromagnétiques	474
R. LACROIX: Effet d'un champ électrique cubique sur le niveau fondamental de l'ion Gd^{+++}	478
H. GRÄNICH, K. HÜBNER und K. A. MÜLLER: Hyperfeinaufspaltung der paramagnetischen Resonanz von Pr^{3+} in keramischem LaAlO_3	480
J. BERTHIER, P. DEBRUNNER, W. KÜNDIG und B. ZWAHLEN: β - γ -Polarisationskorrelation von Au^{198}	483
E. JEANNET, J. ROSSEL et E. VAUCHER: Evaporation nucléaire dans Cu	484
R. RISKALLA et J. ROSSEL: Liaisons moléculaires et freinage des particules α dans les gaz	488
R. WEILL, C. JOSEPH, M. GAILLOUD et PH. ROSSELET: Lacunomètre, appareil de mesure semi-automatique des lacunes des traces dans les émulsions nucléaires	491
H. ENZ et J. ROSSEL: Sur la luminescence de CsI et NaI	492
J. BONANOMI, J. DE PRINS, J. HERRMANN et P. KARTASCHOFF: Améliorations d'un maser à NH_3	492
W. RUPPEL, H. J. GERRITSEN and A. ROSE: An Approach to Intrinsic Zinc Oxide	495
H. J. GERRITSEN, W. RUPPEL and A. ROSE: Photoproperties of Zinc Oxide with Ohmic and Blocking Contacts	504
E. MERZBACHER: Nuclear Shell Model and Pseudoscalar Potential	513
O. STEINMANN: Äquivalente periodische Potentiale	515
H. KNOEPFEL, E. LOEFFE und P. STOLL: Untersuchungen an anorganischen Szintillations-Phosphoren unter besonderer Berücksichtigung von Cäsiumjodid	521

Fasciculus VII.

30. XII. 1957.

AD. STEINEMANN und H. GRÄNICH: Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen I. Teil. Dynamische Theorie der Dielektrizitätskonstante	553
AD. STEINEMANN: Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen II. Teil. Dielektrische Untersuchungen an Eiskristallen mit eingelagerten Fremdatomen	581
A. MAIER und K. P. MEYER: Bestimmung der Halbwertszeit des ersten angeregten Zustandes von Cd^{111}	611
P. ERDÖS, P. SCHERRER und P. STOLL: Die künstliche Alphaaktivität gammaangeregter Atomkerne	639
Inhaltsverzeichnis	691
Autorenregister	695

HELVETICA PHYSICA ACTA

VOLUMINA XVI—XXX

AUTORENREGISTER — TABLE DES AUTEURS

A

	Bd. Seite
ABOAV, D., H. GRÄNICHNER und PETER, W.: Über die Antiferroelektrizität von deuteriertem Diammoniumorthoperjodat.	XXVIII/299
ABOAV, D.: s. HERLACH, F., ABOAV, D., GRÄNICHNER, H. und PETER, W.	XXX/252
ACKERET, J.: Zur Theorie der Raketen	XIX/103
ACKERET, J.: Elementare Betrachtungen über die Stabilität der Langgeschosse	XXII/127
ADDARIO, M.: s. COCCONI e ADDARIO	XIX/430
ADLER, H., HUBER, P., und HÄLG, W.: Wirkungsquerschnitt und Q -Wert der $\text{Cl}^{35}(n, \alpha)$ -Reaktion	XXVI/349
ADLER, H.: s. HUBER und ADLER	XXVI/427
ALBERS-SCHÖNBERG: s. AEPPLI, ALBERS-SCHÖNBERG, FRAUENFELDER und SCHERRER.	XXV/339
ALBERS, H.: s. ALDER, ALBERS, HEER und NOVEY	XXVI/761
ALBERS-SCHÖNBERG, H., HEER, E., NOVEY, T. B., RÜETSCHI, R., und SCHERRER, P.: Die Bestimmung des elektrischen Quadrupolmomentes eines angeregten Kernes (Cd^{111} , 247 keV)	XXVI/425
ALBERS-SCHÖNBERG, H., HEER, E., GIMMI, F. und NOVEY, T. B.: Richtungskorrelation in flüssigen Quellen	XXVI/599
ALBERS-SCHÖNBERG, H., HEER, E., NOVEY, T. B., und SCHERRER, P.: Die Messung des Kernquadrupolmoments des ersten angeregten Zustands des Cd^{111} mit Hilfe der γ - γ -Richtungskorrelation	XXVII/547
ALBERS-SCHÖNBERG, H., HEER, E. und SCHERRER, P.: Der Einfluss der elektrischen Quadrupolwechselwirkung auf die Richtungskorrelation sukzessiver Kernstrahlungen (Cd^{111})	XXVII/212
ALBERS-SCHÖNBERG, H. und HEER, ERNST: Richtungskorrelationsmessungen in supraleitenden Metallen	XXVIII/333
ALBERS-SCHÖNBERG, H. und HEER, ERNST: Richtungskorrelationsmessungen in supraleitenden Metallen	XXVIII/389
ALDER, F.: s. HUBER und ALDER	XVIII/232
ALDER, F.: s. HUBER, ALDER und BALDINGER	XIX/204
ALDER, F.: s. HUBER, ALDER, BALDINGER und METZGER	XIX/207
ALDER, F., BALDINGER, E., HUBER, P. und METZGER, F. (Basel): Über die Ausbildung der Entladung in Zählrohren mit Alkoholdampfzusatz	XX/73
ALDER, F., HUBER, P. und METZGER, F. (Basel): Die Bestimmung der Ionisierungsarbeit an Stickstoff und Luft mit $\text{Po-}\alpha$ -Teilchen	XX/234

	Bd. Seite
ALDER, F.: s. METZGER, HUBER und ALDER	XX/236
ALDER, F.: s. METZGER, ALDER und HUBER	XXI/278
ALDER, F. und HUBER, P.: Eine Methode zur Bestimmung der absoluten Intensität einer Ra-Be-Neutronenquelle	XXII/368
ALDER, F. und HALBACH, K.: Das magnetische Kernmoment von Cr^{53}	XXVI/426
ALDER, KURT: Beiträge zur Theorie der Richtungskorrelation	XXV/235
ALDER, KURT, ALBERS, H., HEER, E., and NOVEY, T. B.: The measurement of Nuclear moments of excited states by angular Correlation methods I	XXVI/761
ALFREY, G. F. and K. N. R. TAYLOR: Exhaustion barriers in zinc sulphide	XXX/206
ALLEMAND, CH. et ROSSEL, J.: Mobilité électronique dans AgCl et AgBr	XXVII/212
ALLEMAND, CH. et ROSSEL, J.: Conduction électronique dans les cristaux diélectriques (diamant et halogénures d'argent)	XXVII/519
ALLIATA, G.: Berichtigung der Theorie von Michelson zu seinem Versuch zum Nachweis der Erdtranslation	XXIV/607
AMALDI, E. and FIDECARO, G.: A research for anomalous scattering of μ mesons by nucleons	XXIII/93
ANLIKER, M., KÄNZIG, W. und PETER, M.: Das Verhalten sehr kleiner ferroelektrischer Teilchen	XXV/474
ANLIKER, M., BRUGGER, H. R. und KÄNZIG, W.: Das Verhalten von kolloidalen Seignetteelektrika III. Bariumtitanat BaTiO_3	XXVII/99
AEPPLI, H., FRAUENFELDER, H. und WALTER, M.: Richtungskorrelation der γ - γ -Kaskade von Cd^{111}	XXIV/325
AEPPLI, H., FRAUENFELDER, H. und WALTER, M.: Richtungskorrelation der γ - γ -Kaskade von Cd^{111}	XXIV/335
AEPPLI, H., ALBERS-SCHÖNBERG, H., FRAUENFELDER, H. und SCHERRER, P.: Bestimmung des magnetischen Momentes eines angeregten Kernes	XXV/339
ARBER, W. und STÄHELIN, P.: Die $0^+ \rightarrow 0^+$ -Umwandlung des 1.45-sec- Cl^{34}	XXVI/433
ARBER, W. und STÄHELIN, P.: Trennung des 1.5-sec- Cl^{34} vom isomeren 33-min- Cl^{34*}	XXVI/584
ARMENTEROS, R., GREGORY, B., LAGARRIGUE, A., LEPRINCE-RINGUET, L., MÜLLER, F. et PEYROU, CH.	XXVII/179
ARNOLD, ST. R., BUSCH, G. und MÜLLER, K. A.: Wechselstromapparat zur Messung des Hall-Effektes und der magnetischen Widerstandsänderung	XXVI/392
ARNOUS, E. und ZIENAU, S.: Allgemeine Theorie der Dämpfungsphänomene für nichtstationäre Prozesse. I. Grundlagen und Zusammenhang mit dem S-Matrix-Formalismus	XXIV/279
ARNOUS, E. und BLEULER, K.: Allgemeine Theorie der Dämpfungsphänomene für nichtstationäre Prozesse. II. Abseparierung der virtuellen Zustände, Korrekturen zweiter Ordnung	XXV/581
ARNOUS, E.: Allgemeine Theorie der Dämpfungsphänomene für nichtstationäre Prozesse. III. e^4 -Korrekturen zur Linienbreite	XXV/631
VON ARX, A. und BANTLE, W. (ETH. Zürich): Polarisierung und spezifische Wärme von KH_2PO_4	XVI/211
VON ARX, A. und BANTLE, W. (ETH. Zürich): Der inverse Piezoeffekt von KH_2PO_4	XVI/416
VON ARX, A. und BANTLE, W.: Der inverse Piezoeffekt des seignetteelektrischen Kristalls KH_2PO_4	XVII/298
VON ARX, A.: Eine verallgemeinerte Theorie der Seignette-Elektrizität	XXII/403

ASCHER, E.: Effect Hall, résistivité et aimantation spontanée dans les alliages irréversibles	XXVII/206
ASCHER, EDGAR A.: Effet Hall, aimantation spontanée et température	XXVIII/667
ATTINGER, CL. (Neuchâtel): Influence du fluide entraîné sur la période d'un pendule de torsion	XX/253
AZAD, A. A.: s. PERRIER und AZAD	XVII/463

B

BACHER, J. und MIESCHER, E. (Basel): Komplexspektren der Manganhalogenide	XX/245
BACHER, JEAN: Komplexspektren zweiatomiger Manganhalogenide	XXI/379
BAER, P. und MIESCHER, E.: Ein neues Bandenspektrum des NO-Moleküls	XXIV/331
BALDINGER, E.: s. HUBER, ALDER und BALDINGER	XIX/204
BALDINGER, E.: s. HUBER, ALDER, BALDINGER und METZGER	XIX/207
BALDINGER, E., HÄLG, W., HUBER, P. und STEBLER, A. (Basel): Untersuchungen an einem linearen Verstärker	XIX/423
BALDINGER, E. (Basel): Eine verbesserte Untersetzerschaltung und ihre Verwendung in einem 256fach-Untersetzer, Impulsgeber und Zeitmessgerät	XIX/202
BALDINGER, E.: s. ALDER, BALDINGER, HUBER und METZGER	XX/73
BALDINGER, E. und HUBER, P. (Basel): Über das Auflösungsvermögen selbstlöschender Zählrohre bei hohen Stosszahlen	XX/238 u. 470
BALDINGER, E.: s. HUBER, HUNZINGER und BALDINGER	XX/525
BALDINGER, E. und CASALE, R.: Über Untersetzer	XXI/117
BALDINGER, E. und CASALE, R. (Basel): Ein Gerät zur Messung der Verteilung von Impulshöhen und Zeitdifferenzen	XXI/172
BALDINGER, E.: s. MEYER, HUBER und BALDINGER	XXI/188
BALDINGER, E. und HUBER, P.: Bestimmung der α -Energie von U^{235} und der Halbwertszeit von U^{234}	XXII/365
BALDINGER, E.: s. MEYER, BALDINGER, HAHN und HUBER	XXII/420
BALDINGER, E.: s. MEYER, BALDINGER und HUBER	XXIII/121
BALDINGER, E.: s. SCHMID und BALDINGER	XXIII/478
BALDINGER, E.: s. HAEBERLI, HUBER und BALDINGER	XXIII/481
BALDINGER, E., HUBER, P., RICAMO, R. und ZÜNTI, W.: Winkelverteilung von elastisch gestreuten Neutronen an Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff	XXIII/503
BALDINGER, E.: s. RICAMO, ZÜNTI, BALDINGER und HUBER	XXIII/508
BALDINGER, E.: s. MEYER, BALDINGER und HUBER	XXIII/517
BALDINGER, E.: s. HUBER, BALDINGER und PROCTOR	XXIV/302
BALDINGER, E. und HALBACH, K.: Berechnung der Zählverluste von Untersetzern nach der Theorie von Jost	XXIV/315
BALDINGER, E.: s. HAHN, BALDINGER und HUBER	XXIV/324
BALDINGER, E., HUBER, P. und PROCTOR, W.G.: Streuung von schnellen Neutronen an O^{16}	XXV/142
BALDINGER, E.: Analogie-Rechengerät zur Phasenanalyse von Streuexperimenten mit schnellen Neutronen	XXV/446
BALDINGER, E.: s. HUBER, BALDINGER und BUDDE	XXV/444
BALDINGER, E.: s. HAHN, BALDINGER und HUBER	XXV/505
BALDINGER, E.: s. HAEBERLI, HUBER und BALDINGER	XXV/467
BALDINGER, E.: s. HUBER und BALDINGER	XXV/435

BALDINGER, E.: s. HAEBERLI, HUBER und BALDINGER	XXVI/145
BALDINGER, E.: s. ZBINDEN und BALDINGER	XXVI/111
BALDINGER, E., HUBER, P., MEYER, K. P. und WÜRGER, E.: Messung des Verhältnisses der Aktivität von U^{235} und U^{234} im natürlichen Uran	XXVII/150
BALDINGER, E. und LEUENBERGER, F.: Erfassung des Einflusses der Verdrahtung auf das Auflösungsvermögen von Kathodenstrahl- röhren und Koinzidenzschaltungen	XXVIII/337
BALDINGER, E., CZAJA, W. und NICOLET, M.: Der Einfluss nichtidealer Ermittlerübergänge auf das Verhalten von Flächentransistoren	XXIX/428
BALDINGER, E.: Zur Berechnung des Spannungsabfalles von Kaskaden- generatoren	XXIX/452
BALDINGER, E. und HEILPERN, W.: Kompensations-Drosselspulen hoher Güte für Kaskadengeneratoren	XXX/282
BALDINGER, R.: s. ZBINDEN, BALDINGER und GANZ	XXII/411
BANDERET, E.: Un cas particulier d'inhibition de fluorescence	XXII/593
BANDERET, E.: Thermoluminescence de la fluorine	XXVI/383
BANDERET, N.: s. MERCIER et BANDERET	XXI/220
BANDERET, P. et FIERZ, M. (Bâle): Diffusions d'électrons par un champ coulombien magnétique	XIX/243
BANDERET, PIERRE PAUL: Zur Theorie singularer Magnetpole	XIX/503
BANTLE, W. (ETH. Zürich): Gezüchteter KH_2PO_4 -Kristall als Fre- quenzstabilisator	XVI/207
BANTLE, W. (ETH. Zürich): s. VON ARX und BANTLE	XVI/211 u. 416
BANTLE, W. und CAELISCH, CH.: Der Piezoeffekt des seignette-elektri- schen Kristalls KH_2PO_4	XVI/235
BANTLE, W., MATTHIAS, B. und SCHERRER, P. (ETH. Zürich): Feld- stärkeabhängigkeit piezoelektrischer Resonanzfrequenzen bei Sei- gnetteelektrika	XVI/209
BANTLE, W.: s. VON ARX und BANTLE	XVII/298
BANTLE, W. (ETH. Zürich): Ein gezüchteter Kristall mit einem Null- Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz bei Zimmertempe- ratur	XVIII/245
BANTLE, W. und MATTHIAS, B. (ETH. Zürich): Eine rein elektrische Me- thode zur Messung von Piezomoduln	XVIII/242
BANTLE, W., MATTHIAS, B. und SCHERRER, P.: Dynamische Messungen an KH_2PO_4 - und $NH_4H_2PO_4$ -Kristallen	XVIII/389
BAER, P. und MIESCHER, E.: NO^- , NO^+ - und N_2^{+} - und Emissionsspek- tren im Schumann-Gebiet	XXVI/91
BARONE, A.: Ultraschallgenerator mit Normalfrequenz	XXI/137
BARRER, R. M. und MEIER, W. M.: Über zeolithische Einschlussverbin- dungen	XXIX/229
BARSCHELL, H. H.: A Method for Measuring the Polarization of Nuclear Reaction Products	XXIX/145
BÄRTSCHI, P. (ETH. Zürich): Dielektrisches Verhalten von Perjodaten	XVI/218
BÄRTSCHI, P.: Über eine Umwandlung höherer Art in Trihydrogen- Perjodat-Kristallen	XVIII/267
BÄRTSCHI, P., MATTHIAS, B., MERZ, W. und SCHERRER, P. (ETH. Zürich): Verschiebung des Sprungpunktes der NH_4 -Rotationsumwandlung	XVIII/238
BÄRTSCHI, P., MATTHIAS, B., MERZ, W. und SCHERRER, P. (ETH. Zürich): Eine neue, seignette-elektrische Modifikation von Rubidiumphos- phat	XVIII/240

BAERTSCHI, P.: Über die Verteilung der Sauerstoffisotopen in der Lithosphäre	XXIII/536
BAS, E.: Eine neue elektronenoptische Bank	XXVI/438
BAS, E. B.: Eine neue Elektronensprache für Betatron	XXVII/221
BAS, E. B., PREUSS, L. G. und EPPRECHT, W.: Elektronenemissionsmikroskopische Untersuchung der Karburierung von Molybdän aus der Gasphase	XXIX/231
BAUMGARTNER, E. und HUBER, P.: Zum Nachweis von polarisierten Neutronen aus der (d,d)-Reaktion	XXV/626
BAUMGARTNER, E.: s. HUBER und BAUMGARTNER	XXVI/420
BAUMGARTNER, E. und HUBER, P.: Nachweis der Polarisation von (d,d)-Neutronen durch Streuung an Kohlenstoff	XXVI/545
BAUMGARTNER, E., FRANZEN, W., HUBER, P., SCHELLENBERG, L. und SEILER, F.: Totaler Wirkungsquerschnitt von N^{15} für Neutronen im Energiebereich von 2,8—3,3 MeV	XXIX/255
BAUMGARTNER, H.: Feldabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_c bei KH_2PO_4	XXII/400
BAUMGARTNER, HANS: Elektrische Sättigungserscheinungen und elektrokalorischer Effekt von Kaliumphosphat KH_2PO_4	XXIII/651
BAUMGARTNER, H.: Unterschied der Dielektrizitätskonstanten zwischen einem freien und einem geklemmten KH_2PO_4 -Kristall	XXIV/326
BAUMGARTNER, WILLY: Zur Verflüssigung von Gaskugeln	XVIII/167
BAUMGARTNER, W.: s. SCHÄETTI und BAUMGARTNER	XXIII/524
BAUMGARTNER, W. und SCHÄETTI, N.: Photoeffekt bei Cs-O-, Cs-S-, Cs-Sc- und Cs-Te-Photokathoden	XXIII/869
BAUMGARTNER, W.: s. SCHÄETTI, BAUMGARTNER und FLURY	XXIV/609
BAUMGARTNER, W.: s. SCHÄETTI und BAUMGARTNER	XXIV/614
BAUMGARTNER, W. und SCHÄETTI, N.: Über eine mögliche Form eines infrarotempfindlichen Vervielfachers	XXV/611
BAUMGARTNER, W.: s. SCHÄETTI und BAUMGARTNER	XXV/605
BAUMGARTNER, W.: s. SCHÄETTI, BAUMGARTNER und FLURY	XXVI/380
BAUMGARTNER, W.: s. SCHÄETTI, N. und BAUMGARTNER, W.	XXVIII/303
BECK, M. und GRÄNICH, H.: Elektrooptische Untersuchungen an Kristallen der KH_2PO_4 -Gruppe	XXIII/522
BEELE, ROLAND et DOMINIQUE ROUX: Résonance paramagnétique aux très basses fréquences	XXX/216
BEER, A. C. CHASE, M. N. und CHOQUARD, P. F.: Extension of McDougall-Stoner tables of the Fermi-Dirac functions	XXVIII/529
BEGEMANN, F., GEISS, J., HOUTERMANS, F. G. und BUSER, W.: Isotopenzusammensetzung und Radioaktivität von rezentem Vesuvblei	XXVII/175
BEGEMANN, F.: Messung des Thorium- und Radiumgehaltes von Gesteinen mit dem Proportionalzählrohr	XXVII/451
BENDEL, L. (Luzern): Das allgemeine gültige Druckverformungsgesetz	XVIII/447
BÉNÉ, G.: s. EXTERMANN, DENIS et BÉNÉ	XXII/388
BÉNÉ, G. J., DENIS, P. M. et EXTERMANN, R. C.: Spins, moments magnétiques et structure nucléaire	XXII/606
BÉNÉ, G. J., DENIS, P. M. et EXTERMANN, R. C.: Evidence de Structures Nucléaires Privilégiées	XXIII/493
BÉNÉ, GEORGES J., DENIS, PIERRE M. et EXTERMANN, RICHARD C.: Etude de la résonance magnétique nucléaire dans un champ à air	XXIV/304
BÉNÉ, GEORGES J.: Contribution à l'étude des moments magnétiques nucléaires	XXIV/367

BÉNÉ, G. J., DENIS, P. M. et EXTERMANN, R. C.: Détermination des courants électriques intenses par la résonance magnétique nucléaire	XXIV/633
BÉNÉ, G. J., DENIS, P. M. et EXTERMANN, R. C.: Catalyses de Relaxation Magnétique Nucléaire	XXV/458
BÉNÉ, G. J., DENIS, P. M. et EXTERMANN, R. C.: Mesure des gradients magnétiques par induction nucléaire	XXVI/267
BÉNÉ, G. J., DENIS, P. M., EXTERMANN, R. C. et BONHOMME, H. J.: Etude expérimentale des gradients magnétiques par la résonance nucléaire	XXVI/435
BÉNÉ, G.: s. GENEUX, VINCENZ, BÉNÉ und EXTERMANN	XXVIII/333
BÉNÉ, G.: s. MANUS, BÉNÉ, EXTERMANN und MERCIER	XXVIII/617
BÉNÉ, G.: siehe CAGNAC, MANUS, BÉNÉ und EXTERMANN	XXVIII/626
BENER, P.: Ein Szintillationszähler für Alpha-Teilchen, Impulsverteilung für 4,8 MeV Alphateilchen in Anthrazen	XXV/463
BERICHT über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft	XVI/203 u. 415
BERICHT über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft	XVII/233 u. 405
BERICHT über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft	XVIII/231 u. 447
BERICHT über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft	XIX/199 u. 399
BERICHT über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft	XX/229 u. 455
BERICHT über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft	XXI/169 u. 429
BERICHT über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft	XXII/361
BERICHT über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft	XXVIII/447
BERICHT über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft	XXIX/187
BERICHT über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft	XXIX/419
BERICHT über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft	XXX/221
BERICHT über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft	XXX/457
BERICHT über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft: siehe auch unter Compte-rendu.	
BERTHET, H. und ROSSEL, J.: Sur la réaction $\text{Cl}^{35} (n, p) \text{S}^{35}$	XXVII/159
BERTHET, H. et ROSSEL, J.: Etude de la réaction $_{16}\text{Cl}^{35} (n_{\text{th}}, p) _{16}\text{S}^{35}$ par émulsion nucléaire spéciale au chlorure d'argent	XXVIII/265
BERTHIER, J., DEBRUNNER, P., KÜNDIG, W. und ZWAHLEN, B.: β - γ -Polarisationskorrelation von Au^{198}	XXX/483
BESSO, MICHEL A.: Structure géométrique des couches électroniques K et L des atomes légers	XXII/619
BETTICHER, ANDRÉ, VICTOR HARDUNG und JULES MAILLARD: Über eine elektronische Apparatur zur Messung der dynamischen Elastizität und Viskosität kautschukähnlicher Körper	XXVIII/306
BEUSCH, W. und MAEDER, D.: Ein einfaches Dekaden-Zählgerät mit umschaltbaren Kanal- und Untersetzungszahlen	XXIX/263

BEUSCH, W., ERDÖS, P., MAEDER, D. und STOLL, P.: Über den Zerfall von Cu^{67}	XXX/268
BIBER, C., HUBER, P. und MÜLLER, A.: Arbeit pro Ionenpaar von mehratomigen Gasen für $\text{Po-}\alpha$ -Teilchen	XXVI/602
BIBER, C., HUBER, P. und MÜLLER, A.: Arbeit pro Ionenpaar von mehratomigen Gasen für $\text{Po-}\alpha$ -Teilchen	XXVIII/503
BICHSEL, H.: s. STEBLER, HUBER und BICHSEL	XXII/362
BICHSEL, H.: s. STEBLER, BICHSEL und HUBER	XXIII/511
BICHSEL, H., HÄLG, W., HUBER, P. und STEBLER, A.: Untersuchung der Reaktion $\text{B}^{10} (n, \alpha) \text{Li}^7$ mit Neutronen verschiedener Energien	XXV/119
BIERI, B.: s. HUBER und BIERI	XXI/375
BINGGELI, EDMOND M.: Mesures de l'intensité des neutrons de la radiation cosmique, dans l'eau, à grandes profondeurs	XXVIII/ 3
BLASER, J. P.: s. MARMIER, BLASER, MEDICUS und PREISWERK	XXI/198
BLASER, J. P.: s. MARMIER, BLASER, PREISWERK und SCHERRER	XXII/155
BLASER, J. P., BOEHM, F., MARMIER, P., PREISWERK, P. et SCHERRER, P.: Fonction d'excitation de la réaction $\text{O}^{18} (p, n) \text{F}^{16}$	XXII/598
BLASER, J. P., BOEHM, F. und MARMIER, P.: Der Zerfall von Sb^{120}	XXIII/623
BLASER, J. P., BOEHM, F., MARMIER, P. und SCHERRER, P.: Anregungsfunktionen und Wirkungsquerschnitte der (p, n) -Reaktion (II)	XXIV/441
BLASER, J. P., BOEHM, F., MARMIER, P. et SCHERRER, P.: Fonctions d'excitations de la réaction (p, n) (III) éléments légers	XXIV/465
BLASER, J. P., BOEHM, F., MARMIER, P. et PEASLEE, D. C.: Fonctions d'excitation de la réaction (p, n) . (I)	XXIV/ 3
BLASER, J. P., BOEHM, F., MARMIER, P. und WÄFFLER, H.: Zur Isomerie des Sb-120	XXIV/245
BLASER, J. P., MARMIER, P. und SEMPFT, M.: Anregungsfunktion der Kernreaktion $\text{N}^{14} (p, \alpha) \text{C}^{11}$	XXV/442
BIASUTTI, M., FAVRE, R., HAENNY, CH. und HEYM, A.: Etude de la radiation cosmique par hodoscope	XXVII/484
BIASUTTI, M.: s. HEYM, A., BIASUTTI, M. und HAENNY, CH.	XXIX/435
BLATT, J. M.: s. SCHAFROTH, BUTLER, and BLATT	XXX/ 93
BLATTNER, H., MATTHIAS, B. und MERZ, W.: Charakteristische Farbstoffeinlagerungen in seignette-elektrischen Kristallen	XIX/415
BLATTNER, H., MATTHIAS, B. und MERZ, W.: Einkristalle von Barium-Titanverbindungen	XX/225
BLATTNER, H., MATTHIAS, B., MERZ, W. und SCHERRER, P. (ETH. Zürich): Dielektrische Anomalien an Barium-Titanat-Einkristallen	XX/245
BLATTNER, H., KÄNZIG, W., MERZ, W. und SUTTER, H. (ETH. Zürich): Die Domänenstruktur von BaTiO_3 -Kristallen	XXI/207
BLATTNER, H. und MERZ, W. (ETH. Zürich): Die Anomalien der spezifischen Wärme von Bariumtitanat	XXI/210
BLATTNER, H., GRÄNICH, H., KÄNZIG, W. und MERZ, W.: Die Kristallstruktur des hexagonalen und rhombischen Barium-Platinat-Titanats	XXI/341
BLATTNER, H., KÄNZIG, W. und MERZ, W.: Herstellung und Untersuchung von BaTiO_3 -Einkristallen	XXII/ 35
BLEUER, KONRAD: Diskussionsbemerkung zu „Protonenstreuung an Kohlenstoff“	XXVI/597
BLEULER, E.: s. ZÜNTI und BLEULER	XVIII/263
BLEULER, E., SCHERRER, P. und ZÜNTI, W. (ETH. Zürich): Bestimmung von Kernmassen unter Zuhilfenahme von β - γ -Koinzidenzen	XVIII/262

	Bd.	Seite
BLEULER, K.: Ein Problem aus der Theorie des Deuterons	XVII	405
BLEULER, E. und ZÜNTI, W.: Über die Isotope S^{37} und P^{34} , die bei Bestrahlung von Chlor mit schnellen Neutronen entstehen	XIX	137
BLEULER, E. und ZÜNTI, W.: Zur Absorptionsmethode der Bestimmung von β - und γ -Energien	XIX	375
BLEULER, E., BOLLMANN, W. und ZÜNTI, W. (ETH. Zürich): β -Zerfall von A^{41}	XIX	419
BLEULER, E., SCHERRER, P., WALTER, M. und ZÜNTI, W. (ETH. Zürich): γ -Strahlung von N^{16}	XIX	421
BLEULER, E. und ZÜNTI, W. (ETH. Zürich): Zerfallsenergie von O^{19} , Na^{25} und K^{42}	XIX	421
BLEULER, E. und GABRIEL, M.: Dualer Zerfall des Kalium 40	XX	67
BLEULER, E., SCHERRER, P., WALTER, M. und ZÜNTI, W.: β -Zerfall von N^{16}	XX	96
BLEULER, E. und ZÜNTI, W.: Die Zerfallsenergien von O^{19} , Na^{25} , Mg^{27} , Al^{28} und K^{42}	XX	195
BLEULER, E. et ROSSEL, J.: Etude de la réaction $F^{19} (n, \alpha) N^{16}$	XX	445
BLEULER, E.: Resonanzen beim Prozess $S^{32} (n, p) P^{32}$	XX	519
BLEULER, KONRAD: Ein Beitrag zum Zwei-Nukleon-Problem	XVIII	317
BLEULER, K.: Eine neue Methode zur Behandlung der longitudinalen und skalaren Photonen	XXIII	567
BLEULER, K., s. ARNOUS, E. und BLEULER, K.	XXV	581
BLEULER, K.: Diskussionsbemerkung über die Streuung von Protonen an Sauerstoff (Termschema von F^{17})	XXVII	190
BLEULER, K. und TERREAUX, CH.: Die Absorption von π -Mesonen durch schwere Kerne	XXVII	489
BLEULER, K. und TERREAUX, CH.: Über das Schalenmodell für Atomkerne	XXVIII	245
BLEULER, K. und TERREAUX, CH.: Über das Schalenmodell für Atomkerne	XXVIII	355
BLEULER, K. und TERREAUX, CH.: Über die Niveauschemata der ungeraden Atomkerne	XXVIII	470
BLEULER, K. und SCHRÖDER, A.: Die Spin-Bahn-Kopplung in der Schalenstruktur der Atomkerne	XXIX	258
BLEULER, K. und TERREAUX, CH.: Nuclear Levels and Shell Structure	XXX	183
BLOOM, M., RYTZ, A. und STAUB, H.: Eine Hochfrequenzonenquelle mit geringem Leistungsbedarf	XXX	292
BLUMER, O.: s. PERRIER und BLUMER	XXVI	567
BOAS, W.: On the Inhomogeneity of Plastic Deformation in Metals	XXIII	159
BOEHM, F., HUBER, O., MARMIER, P., PREISWERK, P. und STEFFEN, R.: Die Konversion der Gammastrahlen des In^{111}	XXII	69
BOEHM, F. und PREISWERK, P.: Dualer Zerfall von In^{111}	XXII	331
BOEHM, F. und WALTER, M.: Richtungsverteilung der $\gamma\gamma$ -Koinzidenzen beim In^{111}	XXII	378
BOEHM, F.: s. BLASER, BOEHM und MARMIER	XXIII	623
BOEHM, F.: s. BLASER, BOEHM, MARMIER et PEASLEE	XXIV	3
BOEHM, F.: s. BLASER, BOEHM, MARMIER und WÄFFLER	XXIV	245
BOEHM, F.: s. BLASER, BOEHM, MARMIER und SCHERRER	XXIV	441
BOEHM, F.: s. BLASER, BOEHM, MARMIER et SCHERRER	XXIV	465
BOEHM, F., MARMIER, P. und PREISWERK, P.: Relative Wirkungsquerschnitte für die Anregung von Isomeren- und Grundzuständen durch die (p, n) -Reaktion	XXV	599

BOLLMANN, W.: s. BLEULER, BOLLMANN und ZÜNTI	XIX/419
BOLLMANN, W. und ZÜNTI, W.: Wirkungsquerschnittmessungen des $N^{14}(n, \alpha) B^{11}$ und des $N^{14}(n, p) C^{14}$ -Prozesses mit monochromatischen D-D-Neutronen	XXIV/517
BÖMMEL, HANS (Zürich): Zur Ultraschallgeschwindigkeitsmessung in Gasen	XVI/423
BÖMMEL, HANS: Die Messung der Geschwindigkeit und der Absorption von Ultraschall in Gasen vermittelt der optischen Methode . . .	XVIII/ 3
BÖMMEL, H. et NIKITINE, S. (Université de Zurich): Contribution à l'étude des propriétés optiques d'une solution colloïdale de trioxyde de tungstène parcourue par des ultrasons	XVIII/234
BÖMMEL, HANS: Über die Lichtstreuung an durch Ultraschall ausgerichteten kolloidalen Teilchen	XXI/289
BÖMMEL, HANS: Über die Eignung von Ammoniumphosphatkristallen als Ultraschallgeneratoren	XXI/403
BÖMMEL, H., STAUB, H. H. und WINKLER, H.: Der elektrostatische Druckgenerator der Universität Zürich	XXIV/632
BONANOMI, J. et ROSSEL, J.: Etude par scintillations des halogénures d'alcalins	XXIV/310
BONANOMI, J. et ROSSEL, J.: Scintillations de luminescence dans les iodures d'alcalins	XXV/725
BONANOMI, J. et HERRMANN, J.: Etalon de fréquence à l'ammoniaque . . .	XXIX/224
BONANOMI, J.: s. HERRMANN, J. und BONANOMI, J.	XXIX/448
BONANOMI, J. et HERRMANN, J.: Détermination de la fréquence d'inversion de l'ammoniaque	XXIX/451
BONANOMI, J., DE PRINS, J., HERRMANN, J. et KARTASCHOFF, P.: Stabilité d'étalons de fréquence à NH_3	XXX/288
BONANOMI, J., DE PRINS, J., HERRMANN, J. und KARTASCHOFF, P.: Mikrowellenspektrograph hoher Auflösung	XXX/290
BONANOMI, J., DE PRINS, J., HERRMANN, J. et KARTASCHOFF, P.: Améliorations d'un maser à NH_3	XXX/492
BONHOMME, H. J.: s. BÉNÉ, DENIS, EXTERMANN und BONHOMME . . .	XXVI/435
BOOLSKY, R.: Optique géométrique axiomatique	XXVI/743
BOREL, J. P.: Variation de la résistivité des lames minces métalliques en fonction de l'épaisseur et de la température	XXIV/389
BOREL, J. P.: s. MANUS, BOREL und MERCIER	XXVII/497
BOREL, J. P.: Lames minces métalliques et colloïdes	XXVII/485
BOREL, J. P., MANUS, C. et MERCIER, R.: Analyse spectrale de la densité de scintillation des diodes au germanium aux basses fréquences . . .	XXVIII/454
BOREL, J. P. und MANUS, C.: Production de Colloïdes métalliques . . .	XXIX/253
BOREL, J. P.: s. MANUS, C. und BOREL, J. P.	XXIX/249
BOREL, JEAN-PIERRE et CLAUDE MANUS: Un nouveau type de spectrographe Hertzien pour l'observation de la résonance électronique dans le domaine des ondes métriques et décimétriques	XXX/254
BORGNIS, F.: Zur Theorie der Elektronen-Plasmaschwingungen . . .	XX/207
BORGNIS, F.: Allgemeine Eigenschaften der paraxialen elektronenoptischen Abbildung	XXI/461
BORGNIS, F.: Messungen bei höheren Temperaturen an dielektrischen Substanzen im cm-Wellenbereich	XXII/149
BORGNIS, F.: Zur paraxialen elektronenoptischen Abbildung	XXII/261
BORGNIS, F.: Zur experimentellen Bestimmung des Resonanzwiderstandes elektromagnetischer Hohlräume	XXII/555

BORSELLINO, A.: Über die Materialisierung der γ -Strahlen im Felde eines Elektrons	XX/136
BOUVIER, P. B.: s. STÜCKELBERG et BOUVIER	XIX/237
BOUVIER, P.: Contribution à la théorie du transfert radiatif	XXVII/493
BRADT, H.: s. HEINE, BRADT und SCHERRER	XVI/415
BRADT, H., HEINE, H. G. und SCHERRER, P.: Untersuchung der Paar-emission einiger β -Strahler mit Koinzidenz-Zählrohren und mit β -Spektrograph	XVI/415
BRADT, H., HEINE, H. G. und SCHERRER, P.: Die Konversionslinien im β -Spektrum des UX	XVI/455
BRADT, H., HEINE, H. G. und SCHERRER, P.: Das Problem der Emission leichter positiver Teilchen durch β -Strahler	XVI/491
BRADT, H. und SCHERRER, P. (ETH. Zürich): Die Zerfallskonstante des ThC'	XVI/229
BRADT, H. und SCHERRER, P. (ETH. Zürich): Eine Apparatur für Koinzidenzmessungen mit sehr hohem Auflösungsvermögen	XVI/251
BRADT, H. und SCHERRER, P. (ETH. Zürich): Die Halbwertszeit des ThC'	XVI/259
BRADT, HELMUT: Paarerzeugung durch Elektronen und Positronen-Emission der β -Strahlen	XVII/ 59
BRADT, H., GUGELOT, P.-C., HUBER, O., MEDICUS, H., PREISWERK, P. und SCHERRER, P. (ETH. Zürich): K-Einfang und Positronen-emission von Cu ⁶¹ und Cu ⁶⁴	XVIII/252
BRADT, H., GUGELOT, P.-C., HUBER, O., MEDICUS, H., PREISWERK, P. und SCHERRER, P. (ETH. Zürich): Prüfung der Fermischen Theorie durch Messung der relativen Wahrscheinlichkeit von K-Einfang und Positronenemission des 6.7 h Cd ^{107, 109}	XVIII 255 u. 351
BRADT, H., GUGELOT, P.-C., HUBER, O., MEDICUS, H., PREISWERK, P. und SCHERRER, P. (ETH. Zürich): Die metastabilen Zustände der Silberkerne Ag ¹⁰⁷ und Ag ¹⁰⁹	XVIII/256
BRADT, H., GUGELOT, P.-C., HUBER, O., MEDICUS, H., PREISWERK, P. und SCHERRER, P. (ETH. Zürich): Die radioaktive Umwandlung des Cr ⁵¹	XVIII/259
BRADT, H., HALTER, J., HEINE, H.-G. und SCHERRER, P. (ETH. Zürich): Paaremission des ThC''	XVIII/457
BRADT, H. und SCHERRER, P. (ETH. Zürich): Der Zerfall des UZ und die UX ₂ -UZ-Isomerie	XVIII/260 u. 405
BRADT, H., GUGELOT, P.-C., HUBER, O., MEDICUS, H., PREISWERK, P. und SCHERRER, P.: Empfindlichkeit von Zählrohren mit Blei-, Messing- und Aluminiumkathode für γ -Strahlung im Energieintervall 0,1 MeV bis 3 MeV	XIX/ 77
BRADT, H., GUGELOT, P.-C., HUBER, O., MEDICUS, H., PREISWERK, P. und STEFFEN, R. (ETH. Zürich): Die Silberisomere Ag ^{*107} und Ag ^{*109}	XIX/218
BRADT, H., GUGELOT, P.-C., HUBER, O., MEDICUS, H., PREISWERK, P., SCHERRER, P. und STEFFEN, R. (ETH. Zürich): Die duale radioaktive Umwandlung des Cu ⁶⁴	XIX/219
BRADT, H., GUGELOT, P.-C., HUBER, O., MEDICUS, H., PREISWERK, P., SCHERRER, P. und STEFFEN, R. (ETH. Zürich): Umwandlungsschema des Zn ⁶³	XIX/221
BRADT, H., GUGELOT, P.-C., HUBER, O., MEDICUS, H., PREISWERK, P., SCHERRER, P. und STEFFEN, R. (ETH. Zürich): K-Einfang des Fe ⁵⁵	XIX/222

	Bd. Seite
BRADT, H. und SCHERRER, P.: Die 93 kV- γ -Linie des UX_1	XIX/307
BRADT, H., HALTER, J., HEINE, H. G. und SCHERRER, P.: Die Paar-emission des ThC''	XIX/431
BRADT, H., GUGELOT, P.-C., HUBER, O., MEDICUS, H., PREISWERK, P., SCHERRER, P. und STEFFEN, R.: Die metastabilen Zustände der Silberkerne Ag^{107} und Ag^{109}	XX/153
BRADT, H. L., KAPLON, M. F. and PETERS, B.: Multiple Meson and γ -ray Production in Cosmic Ray Stars	XXIII/ 24
BRASEY, E.: Etude sur l'emploi du pont de Wheatstone pour l'enregistrement continu des variations de résistance électrique	XVI/145
BRAUN, A. und BUSCH, G. (ETH. Zürich): Elektrische Leitfähigkeit des Siliziumkarbids	XVIII/251
BRAUN, A. und BUSCH, G.: Versuche zur Messung der thermischen Elektronenemission von Graphit, Silizium und Siliziumcarbid	XX/ 33
BRAUNSCHWEIG, P.: s. BUSCH, JÄGGI und BRAUNSCHWEIG	XXVI/392
BRETSCHER, E. und MARTIN, E. B.: Determination of the collision cross-section of hydrogen, deuterium, carbon, and oxygen for fast neutrons	XXIII/ 15
BRINER, HERMANN: Interferenzarme Schallwand	XVIII/467
BRINER, H.: Resonanzen der Geige	XXIV/595
BRINER, H. und GÜNTHER, W.: Messung akustischer Einschwingvorgänge	XXIV/595
BRINER, H. und GRAFFUNDER, W.: Die geometrische Transformation von Impedanzdiagrammen	XXV/487
BRUGGER, H. R.: s. ANLIKER, M., BRUGGER und KÄNZIG	XXVII/ 99
BRUGGER, H. R., GERBER, H., LÜTHY, J. B. und REMUND, A. E.: Winkelverteilung und Polarisation gestreuter Neutronen von 3,4 MeV an Blei und Wismuth	XXVIII/331
BRUN, E. und STAUB, H. H.: Die Hyperfeinstrukturanomalie des Silbers	XXVI/821
BRUN, E., OESER, J., STAUB, H. H. und TELSCHOW, C. G.: Kernresonanz in Edelgasen	XXVII/173
BRUN, E., OESER, J. und STAUB, H. H.: Spin und magnetisches Moment von Zr^{91}	XXX/267
BRUNNER, J.: s. HUBER, HALTER, JOLY, MAEDER und BRUNNER	XXVI/591
BRUNNER, J., HUBER, O., JOLY, R. und MAEDER, D.: Absolutmessung von N_e und N_γ zur Bestimmung von Konversionskoeffizienten	XXVI/588
BRUNNER, J., HALTER, J., HUBER, O., JOLY, R. und MAEDER, D.: Untersuchungen des Zerfalls $Hg^{195} \rightarrow Au^{195}$ mit spektrometrischen β - γ -Koinzidenzen	XXVII/512
BRUNNER, J., HALTER, J., HUBER, O., JOLY, R. und MAEDER, D.: Untersuchungen des Zerfalls $Hg^{195} \rightarrow Au^{195}$ mit spektrometrischen β - γ -Koinzidenzen	XXVII/572
BRUNNER, J., GUHL, H., HALTER, J. und HUBER, O.: Ein 3,8 sec Isomer Au^{193m}	XXVIII/ 85
BRUNNER, J., GUHL, H., HALTER, J. und LEISI, H. J.: Zum Zerfall von Hg^{195} , Hg^{194} und Hg^{193}	XXVIII/475
BRUNNER, J.: s. JOLY, BRUNNER, HALTER und HUBER	XXVIII/403
BRUNNER, J., HALTER, J. und LEISI, H. J.: Die Konversionsspektren hoher Energie von Hg^{193} und Hg^{195}	XXIX/238
BRUNNER, J., HALTER, J. und PERDRISAT, CH.: Die Zerfallsschemata von $Hg-Au^{195}$ und $Hg-Au^{193}$	XXX/269
BUDDE, R.: s. HUBER, P., BALDINGER und BUDDE	XXV/444

BUDDE, R. und HUBER, P.: Spektrum einer Hochfrequenzquellenquelle	XXV/459
BUDDE, R.: s. HUBER, P. und BUDDE	XXVII/512
BUDDE, R. und HUBER, P.: Elastische Streuung von Neutronen an Kohlenstoff im Energiegebiet 1,92 MeV bis 3,84 MeV	XXVIII/ 49
BUMILLER, F. und STAUB, H. H.: Präzisionsmessung einiger p, γ -Resonanzen	XXVIII/355
BUMILLER, F., STAUB, H. H. und WEAVER, H. E.: Präzisionsmessung einiger Protonresonanzen an leichten Kernen	XXIX/83
BUMILLER, F., MÜLLER, J. und STAUB, H. H.: Eine direkte Bestimmung der Resonanzbreite von $Al^{27}(p, \gamma)Si^{29}$ bei 991 keV	XXIX/234
BURCKHARDT, C.: Über einen „langsamen“ Impulsspektrographen für Messungen der kosmischen Strahlung	XXVII/176
BURCKHARDT, C.: Absorptionsmessung der kosmischen Strahlung mit dem Szintillationszähler	XXIX/533
BÜRGL, BRUNO: Über die Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung bei beliebigem Spin	XXX/395
BUSCH, G.: s. BRAUN und BUSCH	XVIII/251
BUSCH, G.: Die elektrische Leitfähigkeit des Siliziumkarbids	XIX/167
BUSCH, G.: Zusammenhang zwischen der Mengenkonzanten A und der thermischen Aktivierungsenergie ε im Leitfähigkeitsgesetz der Störhalbleiter	XIX/189
BUSCH, G. und LABHART, H. (ETH. Zürich): Entartung des Elektronengases im Siliciumkarbid	XIX/417
BUSCH, G. und LABHART, H.: Halleffekt im Siliziumkarbid	XIX/230
BUSCH, G. und LABHART, H.: Über den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit des Siliziumkarbids	XIX/463
BUSCH, G.: s. BRAUN und BUSCH	XX/ 33
BUSCH, G., SCHMID, P. und SPÖNDLIN, R. (ETH. Zürich): Thermospannungen des Siliziumkarbids gegen Kupfer und Platin	XX/461
BUSCH, G., FLURY, H. und MERZ, W. (ETH. Zürich): Elektrische Leitfähigkeit und Brechungsindex des Bariumtitanats	XXI/212
BUSCH, G., WIELAND, J. und ZOLLER, H.: Versuche zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit des grauen Zinns	XXIII/528
BUSCH, G.: s. STÄHELIN und BUSCH	XXIII/530
BUSCH, G., WIELAND, J. und ZOLLER, H.: Elektrische Eigenschaften des grauen Zinns	XXIV/ 49
BUSCH, G. und MOSER, E.: Der Magnetismus freier Ladungsträger in Halbleitern	XXIV/329
BUSCH, G.: s. ARNOLD, BUSCH und MÜLLER	XXVI/392
BUSCH, G., JAGGI, R. und BRAUNSCHWEIG, P.: Ballistische Methode zur Messung des Hall-Effektes mit induzierten Strömen	XXVI/392
BUSCH, G. und JAGGI, R.: Messung des Hall-Effektes in zirkularen Magnetfeldern	XXVI/577
BUSCH, G., KÄNZIG, W. und MEIER, W. M.: Antiseignettelektrizität von $(NH_4)_2H_2JO_6$	XXVI/385
BUSCH, G., KERN, R. und WINKLER, U.: Wechselstrom-Leitfähigkeitsmessgerät	XXVI/390
BUSCH, G. und MOOSER, E.: Die magnetischen Eigenschaften der Halbleiter mit besonderer Berücksichtigung des grauen Zinns	XXVI/611
BUSCH, G. und MOOSER, E.: Zur graphischen Bestimmung der Fermi-Grenzenergie in Halbleitern	XXIV/386

BUSCH, G. und MOOSER, E.: Die magnetische Suszeptibilität des grauen Zinns	XXIV/387
BUSCH, G. und WIELAND, J.: Untersuchungen über den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit des grauen Zinns	XXVI/697
BUSCH, G. und WINKLER, U.: Elektrische Leitfähigkeit und Hall-Effekt intermetallischer Verbindungen	XXVI/395
BUSCH, G. und WINKLER, U.: Elektrische Leitfähigkeit von Mischkristallen intermetallischer Verbindungen	XXVI/578
BUSCH, G., HULLIGER, F. und WINKLER, U.: Hochtemperatur-Druckofen	XXVII/ 74
BUSCH, G., JUNOD, P., KATZ, U. und WINKLER, U.: Conductibilité électrique des combinaisons intermétalliques Ca_2Si , Ca_2Pb , ZnSb	XXVII/193
BUSCH, G., HULLIGER, F. und WINKLER, U.: Elektrische Leitfähigkeit und Thermospannung der intermetallischen Verbindung Mg_3Sb_2	XXVII/195
BUSCH, G. und SCHNEIDER, M.: Wärmeleitfähigkeit der intermetallischen Verbindung InSb	XXVII/196
BUSCH, G. und HELFER, N.: Magnetische Suszeptibilität des Germaniums	XXVII/201
BUSCH, G.: Hochempfindliches Nullinstrument für niederfrequente Wechselspannungen	XXVII/204
BUSCH, G. und VOGT, O.: Änderung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Sb und InSb am Schmelzpunkt	XXVII/241
BUSCH, G., HULLIGER, F. und WINKLER, U.: Die elektrischen Eigenschaften der intermetallischen Verbindung Mg_3Sb_2	XXVII/249
BUSCH, G. und HELFER, N.: Ladungsträger-Suszeptibilität des Germaniums	XXVIII/318
BUSCH, G. und MÜLLER, K. A.: Mangan-Störstellen im grauen Zinn	XXVIII/319
BUSCH, G.: Graphische Behandlung der Entartung eines Eigenhalbleiters	XXVIII/320
BUSCH, G., JAGGI, R. und KERN, R.: Eigen-Halleffekt von InSb	XXVIII/452
BUSCH, G., HELFER, N. und VOGT, O.: Untersuchungen des Einflusses von Gitterbaufehlern auf die magnetische Suszeptibilität von Silizium und intermetallischen Verbindungen	XXIX/188
BUSCH, G. und KERN, R.: Die magnetische Suszeptibilität von Silizium und intermetallischen Verbindungen	XXIX/189
BUSCH, G., MOOSER, E. und PEARSON, W. B.: Neue halbleitende Verbindungen mit diamantähnlicher Struktur	XXIX/192
BUSCH, G.: Bemerkungen zum Metall-Eigenhalbleiter-Kontakt	XXIX/196
BUSCH, G. und VOGT, O.: Magnetische Suszeptibilität vom flüssigen Selen und Tellur	XXX/224
BUSCH, G. und MÜLLER, J.: Kritische Magnetfelder von supraleitendem Vanadium	XXX/230
BUSCH, G. et JUNOD, P.: Les propriétés du sélénide d'argent Ag_2Se	XXX/470
BUSCH, G., HULLIGER, F. und JAGGI, R.: Über die Feldparameter der galvano- und thermomagnetischen Transversaleffekte in Ferromagneten	XXX/472
BUSCH, G., KERN, R. und LÜTHI, B.: Oszillatorische magnetische Widerstandsänderung von n -Typ InSb bei tiefen Temperaturen und hohen Feldstärken	XXX/471
BUSER, W., FEITKNECHT, W. und IMBERSTEG, U.: Austauschreaktionen von Co zwischen festen Kobaltverbindungen und Lösungen	XXV/681

BUSER, W.: s. BEGEMANN, GEISS, HOUTERMANS und BUSER	XXVII/175
BUSER, W. und GRAF, P.: Das Verhalten von γ -Rückstoßatomen in festen Stoffen	XXVIII/458
BUTLER, S. T.: s. SCHAFROTH, BUTLER und BLATT.	XXX/ 93

C

CAFLISCH, CH.: s. BANTLE und CAFLISCH	XVI/235
CAGNAC, BERNARD, CLAUDE MANUS, GEORGES BÉNE et RICHARD EX- TERMANN: II. Etude de la résonance magnétique nucléaire entre 2 et 0,5 Gauss	XXVIII/626
CAP, F.: Zum Problem der instationären Stosspolaren	XXI/505
CASALE, R.: s. BALDINGER und CASALE	XXI/117
CASALE, R.: s. BALDINGER und CASALE	XXI/172
CERULUS, FRANS: The Contribution of Non-Static Forces to the Bind- ing-Energy of the Deuteron	XXVIII/ 67
CHARBONNIER, G., SCHERRER, P. und WÄFFLER, H.: Wirkungsquer- schnitt für den Spaltungsprozess an U^{238} mit der Lithium-Gamma- strahlung ($h\nu = 17,5$ MeV)	XXII/385
CHASE, M. N.: s. BEER, CHASE und CHOQUARD	XXVIII/529
CHOLLET, L. et ROSSEL, J.: Déviations de la loi d'additivité dans le fre- nage des particules α	XXVIII/466
CHOQUARD, PH.: Traitement semi-classique des forces générales dans la représentation de Feynman	XXVIII/ 89
CHOQUARD, P. F.: s. BEER, CHASE und CHOQUARD	XXVIII/529
CHRÉTIEN, M. und MIESCHER, E.: Bandenspektren von Borfluorid (BF) im Schumanngebiet	XXII/588
CHRÉTIEN, MAX: Das Bandenspektrum des Bormonofluorids (BF) im Schumanngebiet	XXIII/259
CLUSIUS, KLAUS: Der Diffusionsthermoeffekt als Vorlesungsversuch	XXII/135
CLUSIUS, KLAUS: Das Trennrohr VII. Anreicherung der schweren Xenon- isotope. Bemerkung zur Trennung von mehrkomponentigen Ge- mischen	XXII/473
CLUSIUS, K. und DICKEL, G.: Das Trennrohr. VIII. Zur Anreicherung von ^{13}C im Methan	XXIII/103
COCCONI, G. e ADDARIO, M. (Istituto di Fisica dell'Università Catania): Sulla presenza nella radiazione cosmica al livello del mare di par- ticelle non elettroniche lente	XIX/430
COESTER, FRITZ: Über die Stabilität schwerer Kerne in der Meson- theorie	XVII/ 35
COESTER, F. and JAUCH, J. M.: Theory of Angular Correlations	XXVI/ 3
COMPTE RENDU de la séance de la Société Suisse de Physique	XVII/233, 405
COMPTE RENDU de la réunion de la Société Suisse de Physique	XXIII/475, 841
COMPTE RENDU de la réunion de la Société Suisse de Physique	XXIV/299, 587
COMPTE RENDU de la réunion de la Société Suisse de Physique	XXV/441, 605
COMPTE RENDU de la réunion de la Société Suisse de Physique	XXVI/377, 563
COMPTE RENDU de la réunion de la Société Suisse de Physique	XXVII/149
COMPTE RENDU de la réunion de la Société Suisse de Physique	XXVII/483
COMPTE RENDU de la réunion de la Société Suisse de Physique	XXVIII/297
COMPTE RENDU de la séance de la Société Suisse de Physique: siehe auch unter Bericht.	

CORINALDESI, E. und JOST, R. (ETH. Zürich): Die höheren strahlungstheoretischen Näherungen zum Compton-Effekt	XXI/183
CORNISH, F. H. J. and OLSEN, J. L.: A Calculation of the Thermal Conductivity of Superconductors in the Intermediate State	XXVI/369
CZAJA, W.: s. BALDINGER, E., CZALA, W. und NICOLET, M.	XXIX/428
CZAJA, W.: Bifluidmodell und Schallabsorption in Helium II	XXX/447

D

DÄLLENBACH, WALTER (Zürich): Beobachtungen über Materialtransport in Gasentladungen. Ein Beitrag zum Problem der Rückzündung	XIX/202
DÄLLENBACH, WALTER: Einfluss der Startphase der Teilchen bei Beschleunigern	XX/267
DÄLLENBACH, W.: Berechnung eines Spiral-Beschleunigers für schwere Teilchen	XXI/ 21
DANCOT, H. (Brüssel): s. STAHEL und DANCOT	XVI/225
DEBRUNNER, P., HEER, E. und RÜETSCHI, R.: Eine Methode zur Analyse komplizierter Kernspektren mit Hilfe von Richtungskorrelation	XXVIII/473
DEBRUNNER, P., HEER, E., KÜNDIG, W. und RÜETSCHI, R.: Der Zerfall des W^{181}	XXIX/235
DEBRUNNER, P., HEER, E., KÜNDIG, W., RÜETSCHI, R. und LINDQUIST, T.: Zum Zerfall des W^{181}	XXIX/432
DEBRUNNER, P., HEER, E., KÜNDIG, W. und RÜETSCHI, R.: Das Niveauschema des Ta^{181}	XXIX/463
DEBRUNNER, P. und KÜNDIG, W.: Nachweis der Paritätsverletzung durch β - γ -Polarisationskorrelation an Co^{60}	XXX/261
DEBRUNNER, P.: s. BERTHIER, DEBRUNNER, KÜNDIG und ZWAHLEN	XXX/483
DECROLY, J. C. et JACCARD, C.: Croissance et raffinage contrôlés de cristaux de glace	XXX/468
DECROLY, J. C., GRÄNICHNER, H. et JACCARD, C.: Caractère de la conductivité électrique de la glace	XXX/465
DÉGAILLIER, M., HAENNY, Ch. et FAVRE, R.: Construction et étude de compteurs de Geiger-Müller à cathode externe	XXII/621
DEMICHÉLIS, F.: s. PERRUCCA und DEMICHÉLIS	XXVI/329
DENIS, P.: s. EXTERMANN, DENIS et BÉNÉ	XXII/388
DENIS, P.M.: s. BÉNÉ, DENIS et EXTERMANN	XXII/606
DENIS, P.M.: s. BÉNÉ, DENIS et EXTERMANN	XXIII/493
DENIS, PIERRE M.: s. BÉNÉ, DENIS et EXTERMANN	XXIV/304
DENIS, P.M.: s. BÉNÉ, DENIS et EXTERMANN	XXIV/633
DENIS, P.M.: s. BÉNÉ, DENIS und EXTERMANN	XXV/458
DENIS, P.M.: s. BÉNÉ, DENIS, EXTERMANN und BONHOMME	XXVI/435
DENIS, P.M.: s. BÉNÉ, DENIS und EXTERMANN	XXVI/267
DESSAUER, F. (Fribourg): s. SAXER und DESSAUER	XVI/435
DESSAUER, F.: Mikroschwankungen des Atmosphärendruckes	XXIV/587
DESSAUER, F., MERCIER, A. und SCHAFFHAUSER, E. und J.: Der Einfluss schneller Schwerkraftänderungen auf die Atmosphäre . . .	XXV/476
DICK, L., FALK-VAIRANT, P. et ROSSEL, J. (E.P.F. Zürich): Travail d'ionisation, effets de recombinaison et pouvoir d'arrêt de quelques gaz pour les particules	XX/234
DICK, L., FALK-VAIRANT, P. et ROSSEL, J.: Travail d'ionisation, effets de recombinaison et pouvoir d'arrêt de quelques gaz pour les particules	XX/357

DICKEL, G.: s. CLUSIUS und DICKEL	XXIII/103
DIEHL, P.: Quadrupolverbreiterung der Kerninduktionslinie von Cl^{35} in flüssigen Verbindungen	XXIX/219
DIEHL, P.: Elektrostatisch induzierte Verschiebung von kernmagne- tischen Protonenresonanzlinien in verdünnten polaren Flüssig- keiten	XXX/91
DIEHL, P.: s. OGG, RICHARD A. and DIEHL, P.	XXX/251
DINICHERT, P.: L'Hystérèse de la transformation du NH_4Cl	XVII/389
DINICHERT, P.: La constante diélectrique du NH_4Cl au point de trans- formation	XVII/400
DINICHERT, P.: Défauts ponctuels dans les rubis	XXX/463
DRESSLER, K.: Die Identifizierung von Bandenspektren ionisierter Mo- leküle	XXVIII/317
DRESSLER, K.: Ultraviolett- und Schumannspektren der neutralen und ionisierten Moleküle PO, PS, NS, P_2	XXVIII/563
DREYFUS-GRAF: Liaisons quasi-optiques: Modèles d'ellipsoïdes et d'an- tennes spatiales, avec résultats expérimentaux	XVII/245
DREYFUS-GRAF, J. (Genève): De la théorie ellipsoïdale des liaisons on- dulatoires	XIX/399
DREYFUS-GRAF, J. (Genève): Sur les spectres transitoires d'éléments phonétiques	XIX/404
DREYFUS-GRAF, J. (Genève): Les formules de l'effet Doppler dans la théorie ellipsoïdale de la relativité restreinte (erreur des formules d'Einstein)	XX/469
DREYFUS-GRAF, J. (Genève): Les formules de l'effet Doppler dans la théorie ellipsoïdale de la relativité restreinte (erreur des formules d'Einstein)	XXI/87
DREYFUS-GRAF, J.: L'enregistrement magnéto-graphique de fréquences acoustiques	XXVI/403
DU PASQUIER, PIERRE: Diffusion des électrons rapides par les noyaux du plomb	XVII/409

E

EBERHARDT, P., GEISS, J. und HOUTERMANS, F. G.: Über Blei- und Schwefelisotopenverhältnisse in Bleiglanzen	XXVIII/339
EDER, M. und TELEGDI, V. L.: Die Photospaltung des C^{12} in drei Alpha- teilchen durch γ -Strahlen bis 32 MeV	XXV/55
EGGENBERGER, C. und MARMIER, P.: Die Anregungskurve der Reak- tion $(^{13}\text{p}, n)\text{N}^{13}$	XXIV/323
EINSTEIN, ALBERT (1879–1955).	XXVIII/298
EKKERS, G. J. und FARNER, A. (Zürich): Über Messungen der Thomson- Koeffizienten	XX/250
EKKERS, G. J., FARNER, A. und KLÄUI, R. (Albiswerk Zürich): Der Thomson-Koeffizient einiger Metalle bei hohen Temperaturen	XXI/218
ELBRUS, DILSCHAD T. und ZUBER, K.: Die Verteilung der thermischen Neutronen in der Umgebung der Kante eines Cadmium-Blechtes	XXII/600
EL SIOUFI, A., ERDÖS, P. und STOLL, P.: (γ , np)-Prozesse am Mo^{92} und Zn^{66}	XXX/264
EL SIOUFI, A., ERDÖS, P. und STOLL, P.: Der (γ , α)-Prozess an Thallium	XXX/266

- ENGLER, A. und HINTENBERGER, H.: Über die Bestimmung der Massendifferenzen von $^{12}\text{CH}_2-^{14}\text{N}$, $^{12}\text{CH}_4-^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}_2\text{H}_4-^{14}\text{N}_2$ und $^{12}\text{C}_3\text{H}_4-^{40}\text{A}$ mit einer Elektronenstossionenquelle an einem doppelfokussierenden Massenspektrographen XXVI/657
- ENZ, CH.: Thermische Elektronenstreuung in Halbleitern XXVII/199
- ENZ, CH.: Ladungsträger-Suszeptibilität und Cyclotron-Resonanz von Germanium XXVIII/158
- ENZ, CH.: Effektive Massen und magnetische Eigenschaften von Halbleitern XXVIII/318
- ENZ, H. et ROSSEL, J.: Sur la luminescence de CsI et NaI XXX/492
- EPPRECHT, GEORG W.: Ein direktzeigendes Gerät zur Messung von Dead Time und Recovery Time von Geigerzählrohren XXIII/291
- EPPRECHT, W.: s. BAS, E. B., PREUSS, L. G. und EPPRECHT, W. XXIX/231
- ERDÖS, P., SCHERRER, P. und STOLL, P.: Photospaltung am B^{10} und B^{11} mit Strahlen bis zu 31 MeV XXVI/207
- ERDÖS, P., SCHMOUKER, J. und STOLL, P.: Der (γ, α) Prozess ab O^{16} als Beispiel für die Ladungsunabhängigkeit der Kernkräfte XXVII/186
- ERDÖS, P., JORDAN, P., SCHMOUKER, J. und STOLL, P.: (γ, α) und $(\gamma, n\alpha)$ Prozesse am $\text{Br}^{79, 81}$, $\text{Ag}^{107, 109}$, $\text{K} 39$ und S^{32} XXVII/187
- ERDÖS, P., JORDAN, P. und STOLL, P.: (γ, α) -Prozess an schweren Kernen XXVIII/322
- ERDÖS, P., JORDAN, P., MAEDER, D. und STOLL, P.: Untersuchung des Zerfalls von Co^{61} im Szintillationsspektrometer XXVIII/323
- ERDÖS, P., SCHERRER, P. und STOLL, P.: Die künstliche Alphaaktivität gammaangeregter Atomkerne XXX/639
- ERDÖS, P.: s. EL SIOUFI, A., ERDÖS, P. und STOLL, P. XXX/264
- ERDÖS, P.: s. EL SIOUFI, A., ERDÖS, P. und STOLL, P. XXX/266
- ERDÖS, P.: s. BEUSCH, W., ERDÖS, P., MAEDER, D. und STOLL, P. XXX/268
- Erratum XXIX/102
- ESKENAZI, M.: L'étalon primaire photométrique et la théorie des grandeurs XXVIII/395
- ESS, H. et ROSSEL, J.: Sur les impulsions d'ionisation et le mécanisme de transport de charges dans le diamant XXIV/247
- EXTERMANN, C. R., DENIS, P. et BÉNÉ, G. J.: Induction nucléaire, mènes de battements XXII/388
- EXTERMANN, R. C.: s. BÉNÉ, DENIS et EXTERMANN XXII/606
- EXTERMANN, R. C.: s. BÉNÉ, DENIS et EXTERMANN XXIII/493
- EXTERMANN, R. C.: s. LACROIX, RYTER et EXTERMANN XXIII/537
- EXTERMANN, R. C.: s. RYTER, LACROIX et EXTERMANN XXIII/539
- EXTERMANN, RICHARD C.: s. BÉNÉ, DENIS et EXTERMANN XXIV/304
- EXTERMANN, R. C.: s. BÉNÉ, DENIS et EXTERMANN XXIV/633
- EXTERMANN, R. C.: s. BÉNÉ, DENIS und EXTERMANN XXV/458
- EXTERMANN, R. C.: s. BÉNÉ, DENIS et EXTERMANN XXVI/267
- EXTERMANN, R. C.: s. BÉNÉ, DENIS, EXTERMANN et BONHOMME XXVI/435
- EXTERMANN, R.: s. GENEUX, VINCENZ, BÉNÉ und EXTERMANN XXVIII/333
- EXTERMANN, R.: s. CAGNAC, MANUS, BÉNÉ und EXTERMANN XXVIII/626
- EXTERMANN, R.: s. MANUS, BÉNÉ, EXTERMANN und MERCIER XXVIII/617

F

- FACCHINI, U. and GATTI, E.: Uranium fission cross section measurement for thermal neutrons XXIII/556
- FALK-VAIRANT, P.: s. DICK, FALK-VAIRANT et ROSSEL XX/234

	Bd. Seite
FALK-VAIRANT, P.: s. DICK, FALK-VAIRANT et ROSSEL	XX/357
FARNER, A.: s. EKKERS und FARNER	XX/250
FARNER, A.: s. EKKERS, FARNER und KLÄUI	XXI/218
FAVRE, R.: s. DÉGALLIER, HAENNY et FAVRE	XXII/621
FAVRE, R.: Les dispositifs électroniques d'un télescope pour l'étude de la production et de la diffusion des particules ionisantes, pénétrantes de la radiation cosmique	XXIV/599
FAVRE, R. et HAENNY, Ch.: Construction de compteurs Maze et leurs caractéristiques de 0° à 50° C	XXVI/ 53
FAVRE, R.: Circuits électroniques multistables et décades	XXVII/235
FAVRE, R.: s. BIASUTTI, FAVRE, HAENNY und HEYM	XXVII/484
FAVRE, R.: Dispositif de réduction du temps de résolution des démultiplificateurs électroniques d'impulsion	XXVII/683
FAVRE, R.: Le Tube à émission secondaire générateur d'impulsions cathodiques	XXVIII/167
FAVRE, R.: Diviseur de fréquence à la large Bande	XXVIII/172
FAVRE, R.: Compteur d'impulsions à haute fréquence	XXVIII/179
FAVRE, R.: Circuit multistable composé à cycle quinaire naturel	XXVIII/343
FAVRE, R.: Remarques sur un diviseur de fréquence utilisant un tube à émission secondaire	XXVIII/343
FAVRE, R.: Circuit multistable composé à cycle quinaire naturel	XXVIII/442
FEITKNECHT, W.: s. BUSER, FEITKNECHT und IMOBERSTEG	XXV/618
FICHTER, R. (Neuhausen): Eigenspannungen in Aluminiumlegierungen	XVI/422
FICHTER, R.: Innere Spannungen in Aluminiumlegierungen	XVII/481
FICHTER, R.: Ultrarotabsorption von Aluminiumoxydschichten	XIX/ 21
FIDECARO, G.: s. AMALDI and FIDECARO	XXIII/ 93
FIERZ, M.: Zur Theorie der Kapillarschwingungen eines Flüssigkeitstropfens	XVI/365
FIERZ, M.: Zur Theorie magnetisch geladener Teilchen	XVII/ 27
FIERZ, M.: Über die Wechselwirkung zweier Nukleonen in der Mesontheorie	XVII/181
FIERZ, M. und WENTZEL, G.: Zum Deuteronproblem. I.	XVII/215
FIERZ, MARKUS: Zur Spin-Bahnkoppelung zweier Nukleonen in der Mesontheorie	XVIII/158
FIERZ, M.: s. BANDERET et FIERZ	XIX/243
FIERZ, M.: Zur Theorie der Multipolstrahlung	XXII/489
FIERZ, M.: Zusammenhang der nicht-lokalen Felder H. Yukawas mit solchen, die Teilchen mit dem Spin f beschreiben	XXIII/412
FIERZ, M.: Über die Bedeutung der Funktion D_c in der Quantentheorie der Wellenfelder	XXIII/731
FIERZ, M.: Zur Theorie der Kondensation	XXIV/357
FIERZ, M.: Bemerkung zur Polarisation der bei der D-D-Reaktion entstandenen Protonen und Neutronen	XXV/629
FIERZ, M.: s. SPEISER und FIERZ	XXVII/159
FIERZ, M.: Der Ergodensatz in der Quantenmechanik	XXVIII/705
FIERZ, M.: Über die statistischen Schwankungen in einem kondensierenden System	XXIX/ 47
FIERZ, M.: Über die physikalische Deutung der erweiterten Gravitationstheorie P. Jordans	XXIX/128
FISCH, A.: Bemerkungen zum Atomgewicht	XXVII/495
FISCH, A.: Der Verlauf der Bindungsenergie	XXVIII/341

FISCHER, T. und MÜLLER, K. A.: Zur Frage des Einbaus von Mangan α-Zinn	XXX/223
FLURY, CH.: s. SCHAETTI, BAUMGARTNER und FLURY	XXIV/609
FLURY, CH.: s. SCHAETTI, BAUMGARTNER und FLURY	XXVI/380
FLURY, H.: s. BUSCH, FLURY und MERZ	XXI/212
FOEX, G.: Propriétés magnétiques et répartition des électrons dans quel- ques alliages et composés définis	XXVI/199
FORTAT, M. R.: Sur la lubrification solide	XXVI/191
FRANZEN, W., HUBER, P. und SCHELLENBERG, L.: Erzeugung monoener- getischer d-d-Neutronen mit Hilfe von n-He ³ -Koinzidenzen	XXVIII/328
FRANZEN, W.: s. BAUMGARTNER, E., FRANZEN, W., HUBER, P., SCHEL- LENBERG, L. und SEILER, F.	XXIX/255
FRAUENFELDER, H., GUGELOT, P. C., HUBER, O., MEDICUS, H., PREIS- WERK, P., SCHERRER, P. und STEFFEN, R. (ETH. Zürich): Das 7-Sekunden-Isomer des Au ¹⁹⁴	XX/238
FRAUENFELDER, H., HUBER, O., PREISWERK, P. und STEFFEN, R.: Kon- densation von radioaktivem Cadmium und Silber an Metallober- flächen	XXI/197
FRAUENFELDER, HANS: Die Untersuchung von Oberflächenprozessen mit Radioaktivität	XXIII/347
FRAUENFELDER, H.: s. AEPPLI, FRAUENFELDER und WALTER	XXIV/325
FRAUENFELDER, H.: s. AEPPLI, FRAUENFELDER und WALTER	XXIV/335
FRAUENFELDER, H.: s. AEPPLI, ALBERS-SCHÖNBERG, FRAUENFELDER und SCHERRER	XXV/339
FREY, P.: Beiträge zur Wirkungsweise des Funkenzählers	XIX/ 41
FREY-WYSSLING, A.: Formdoppelbrechung	XVI/437
FURRER, W.: s. STADLIN, FURRER, WEBER und KÖNIG	XX/468

G

GABRIEL, M.: s. BLEULER und GABRIEL	XX/ 67
GAILLE, R. und PERRIER, A.: Mesure de l'effet Nernst von Ettingshausen à champ démagnétisant réduit et sans rotation du gradient ther- mique	XXVII/506
GAILLOUD, M.: s. HAENNY, NAJAR et GAILLOUD	XXII/611
GAILLOUD, M., HAENNY, CH. und WEILL, R.: Mesure du facteur d'af- faisement des émulsions nucléaires	XXVII/337
GAILLOUD, M., HAENNY, CH. und WEILL, R.: Calcul du nombre d'événe- ments d'un certain type produits dans un volume donné d'émulsion nucléaire à partir des dénombrements de traces	XXVII/467
GAILLOUD, M. und HAENNY, CH.: Méthode de mesure absolu du nombre de neutrons émis par une source Ra ²²⁶ Be	XXVII/483
GAILLOUD, M.: s. WEILL, R., GAILLOUD, M. und ROSSELET, PH.	XXIX/437
GAILLOUD, M., WEILL, R. et ROSSELET, PH.: Mesures de libres parcours moyens de production directe de paires d'électrons par les électrons de grande énergie. II. Correction pour faux tridents	XXX/280
GAILLOUD, M.: s. WEILL, R., GAILLOUD, M. et ROSSELET, PH.:	XXX/278
GAILLOUD, M.: s. WEILL, JOSEPH, GAILLOUD et ROSSELET	XXX/491
GANZ, E.: Eine automatische Ultrarot-Spektralapparatur für analy- tische Zwecke	XVIII/551
GANZ, E.: s. ZBINDEN und GANZ	XXII/411

- GASSER, A.: Entstehung, Aufbau, Energiehaushalt und Alter der Sterne und ihrer Planeten XVIII/226
- GATTI, E.: s. FACCHINI and GATTI XXIII/556
- GEHENIAU, J. et VILLARS, F.: La self-énergie de l'électron dans un champ électromagnétique extérieur XXIII/178
- GEISS, J.: s. BEGEMANN, GEISS, HOUTERMANS und BUSER XXVII/175
- GEISS, J.: s. EBERHARDT, GEISS und HOUTERMANS XXVIII/339
- GENEUX, E., VINCEZ, B., BÉNÉ, G. et EXTERMANN, R.: Résonance dipolaire magnétique à 3,245 et 12,67 Mc/s sur des atomes de Sodium orientés optiquement XXVIII/333
- GENNAOUI, ANTOINE: Mesures des Constantes diélectriques et des coefficients d'absorption de gaz et de vapeurs aux hyperfréquences . . XXIV/333
- GERBER, H. J., GIMMI, F., HEER, E. und SCHERRER, P.: Die Konversionselektronenkorrelation beim Cd^{111} XXVII/180
- GERBER, H. J.: s. BRUGGER, GERBER, LÜTHY und REMUND XXVIII/331
- GERBER, H. J., GARCIA MIÑÓZ, M. und MAEDER, D.: Untersuchung des Betazerfalles von Ne^{23} XXVIII/478
- GERLACH, WALTER: Über den Erschütterungseinfluss auf die Magnetisierung und seine Temperaturabhängigkeit XXII/142
- GERRITSEN, H. J., RUPPEL, W. und ROSE, A.: Photoleitfähigkeit von Zinkoxyd bei Ohmschen und sperrenden Kontakten XXX/235
- GERRITSEN, H. J.: s. RUPPEL, W., ROSE, A. und GERRITSEN, H. J. XXX/238
- GERRITSEN, H. J., RUPPEL, W. and ROSE, A.: Photoproperties of Zinc Oxide with Ohmic and Blocking Contacts XXX/504
- GERRITSEN, H. J.: s. RUPPEL, GERRITSEN and ROSE XXX/495
- GIBERT, A., ROGGEN, F. und ROSSEL, J. (ETH. Zürich): Kernreaktionen an Chlor und Neutronen XVI/435
- GIBERT, A., ROGGEN, F. und ROSSEL, J.: Kernreaktionen von Chlor mit Neutronen XVII/ 97
- GIBERT, A. et ROSSEL, J.: Liquéfacteur d'hydrogène pour températures variables entre 20^0 et 55 K XVIII/343
- GIBERT, A. et ROSSEL, J.: Effet de la température sur la diffusion neutronproton XIX/285
- GIBERT, A., KELLER, R. et ROSSEL, J.: Influence des liaisons moléculaires dans la diffusion des neutrons thermiques par l'azote XIX/493
- GIJSMAN, H. M.: s. JAN et GIJSMAN XXIV/636
- GILBERT, JACQUES: Sur un phasemètre à tubes électroniques XXI/409
- GIMMI, F.: s. ALBERS HEER, GIMMI und NOVEY XXVI/599
- GIMMI, F.: s. GERBER, GIMMI, HEER und SCHERRER XXVII/180
- GIMMI, F., HEER, E. und SCHERRER, P.: Die Konversionselektronenkorrelation von Hg^{197} und Ta^{181} XXVIII/470
- GIMMI, F.: s. HEER, RÜETSCHLI, GIMMI und KÜNDIG XXVIII/336
- GIMMI, F., HEER, E. und SCHERRER, P.: Beiträge zur Konversionselektronenkorrelation XXIX/147
- GLÄTTLI, H. und STOLL, P.: Die Winkelverteilung der Bor-Gammastrahlung $B^{11}(\gamma, \gamma)C^{12}$ XXV/455
- GLÄTTLI, H., SEIPPEL, O. und STOLL, P.: Absolutbestimmung der Wirkungschnitte $Cu^{63}(\gamma, n)$ und $C^{12}(\gamma, 3\alpha)$ in bezug auf Lithium- γ -Strahlung XXV/491
- GLÄTTLI, H. und STOLL, P.: Die Energie- und Winkelverteilung der Alphateilchen aus dem Prozess $B^{11}(p, \alpha) Be^8$ XXVI/428

GLÄTTLI, H., STOLL, P. und WIDMER, H.: Mechanisches Zusatzgerät für Impulsanalysatoren und ähnliche Geräte	XXVII/144
GLÄTTLI, H., LOEPFE, E., STOLL, P. und WIDMER, H.: Bemerkungen zur Diskussion um Be^8 und zum Prozess $\text{Li}^7(p, \gamma \alpha)\alpha$	XXVII/182
GLÄTTLI, H., LOEPFE, E. und STOLL, P.: Spektrum und Winkelverteilung der α -Teilchen aus der Reaktion $\text{B}^{11}(p, \alpha)\text{Be}^8$ in Abhängigkeit der Protonenenergie	XXVII/184
GLÄTTLI, H., LOEPFE, E. und STOLL, P.: Verstärkung schneller Impulse mit Sekundäremissionspentoden	XXVIII/361
GLÄTTLI, H., LOEPFE, E. und STOLL, P.: Dreifach-Koinzidenzmischstufe für schnelle Impulse	XXVIII/264
GLÄTTLI, H., LOEPFE, E. und STOLL, P.: Angeregte Zustände in Be^8 im Zusammenhang mit der Reaktion $\text{C}^{12}(\gamma, \alpha)\text{Be}^8$	XXVIII/366
GOLDSCHMIDT, R. (Cossonay-Gare): Dielektrische Untersuchungen an polymeren Flüssigkeiten	XVIII/459
GOLDSCHMIDT, R. (Cossonay-Gare): Temperaturabhängigkeit der ferromagnetischen Eigenschaften bei schwachen Feldern und Curiepunkt	XIX/415
GOLDSCHMIDT, R. (Lausanne): Nouveaux matériaux pour la technique des courants faibles	XX/458
GOLDSCHMIDT, R.: Sur la mesure des caractéristiques diélectriques des matières fibreuses	XXII/623
GOLDSCHMIDT, R.: Sur le comportement des cordes métalliques soumises à des forces de traction	XXVII/508
GÖTZ, F. W. PAUL und SCHÖNMANN, ERNST: Die spektrale Energieverteilung von Himmels- und Sonnenstrahlung	XXI/151
GRAF, P.: s. BUSER und GRAF	XXVIII/458
GRAFFUNDER, W.: Die Entwicklung des linearen Accelerators	XXII/233
GRAFFUNDER, W.: Hochfrequenzmethode zur Messung der Mikroschwankungen	XXIV/590
GRAFFUNDER, W. und GÜNTHER, W.: Einige Ergebnisse über die Ausbreitung der quasiperiodischen Luftschwankungen	XXV/485
GRAFFUNDER, W.: s. BRINER und GRAFFUNDER	XXV/487
GRÄNICHER, H.: s. BLATTNER, GRÄNICHER, KÄNZIG und MERZ	XXI/341
GRÄNICHER, H.: s. STEINEMANN und GRÄNICHER	XXX/533
GRÄNICHER, H.: Die Curiekonstante von BaTiO_3 -Einkristallen	XXII/395
GRÄNICHER, H.: s. BECK und GRÄNICHER	XXIII/522
GRÄNICHER, H.: Dielektrische Eigenschaften von Substanzen des Perowskittyps	XXIV/619
GRÄNICHER, H., MEIER, W. M. und PETTER, W.: Über die Antiferroelektrizität und die Struktur von $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_2$	XXVII/216
GRÄNICHER, H., SCHERRER, P. und STEINEMANN, A.: Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten des Eises durch Halogeneinlagerung	XXVII/217
GRÄNICHER, H., JACCARD, C., SCHERRER, P. und STEINEMANN, A.: Dielektrische Eigenschaften des Eises bei sehr tiefen Frequenzen und der Einfluss eines Vorfeldes	XXVIII/300
GRÄNICHER, H.: s. ABOAV, GRÄNICHER und PETTER	XXVIII/299
GRÄNICHER, H.: s. SCHURTER, W. und GRÄNICHER, H.	XXIX/209
GRÄNICHER, H.: Induzierte Ferroelektrizität von SrTiO_3 bei sehr tiefen Temperaturen und über die Kälteerzeugung durch adiabatische Entpolarisierung	XXIX/210
GRÄNICHER, H.: Über Struktur und Nullpunksentropie des Eisens	XXIX/212

GRÄNICH, H.: s. HERLACH, F., ABOAV, D., GRÄNICH, H. und PETER, W.	XXX/252
GRÄNICH, H., HÜBNER, K. und MÜLLER, K. A.: Hyperfeinaufspaltung der paramagnetischen Resonanz von Pr^{3+} in keramischem LaAlO_3	XXX/480
GRÄNICH, H.: s. DECROLY, GRÄNICH et JACCARD	XXX/465
GRASSMANN, P. und RINDERER, L.: Schwellenwert des Stromes der supraleitenden Legierung Pb-Bi in äusseren Magnetfeldern . .	XXVII/309
GRASSMANN, P. und OLSEN, J. L.: Änderung des Schubmoduls von Zinn beim Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand	XXVIII/ 24
GREEN, T. A. et WEIGLE, J. (Genève): Théorie du moiré	XXI/217
GREEN, T. A.: s. STUECKELBERG et GREEN	XXIV/153
GREGORY, B.: s. ARMENTEROS, GREGORY, LAGARRIGUE, LEPRINCE-RINGUET, MÜLLER und PEYROU	XXVII/179
GREINACHER, H. (Bern): Der Kaskadengenerator als stabilisierte Spannungsquelle	XVI/221 u. 265
GREINACHER, H.: Über reversible Kreisprozesse mit maximalem thermischem Wirkungsgrad	XVII/133
GREINACHER, H.: Ein neuer Feuchtigkeitsmesser: das Diffusionshygrometer	XVII/437
GREINACHER, H. (Bern): Über das Auflösungsvermögen von Mikroskop und Fernrohr	XX/ 27
GREINACHER, H. (Bern): Vereinfachter Funkenzähler	XX/222
GREINACHER, H. (Bern): Über eine Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten	XXI/261
GREINACHER, H. (Bern): Über ein neues statisches Voltmeter	XXI/273
GREINACHER, H. (Bern): Über eine Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten	XXI/429
GREINACHER, H. (Bern): Über ein neues statisches Voltmeter	XXI/430
GRIBI, M. und WEGMANN, L.: Abhängigkeit des Kristallformfaktors von der Elektronengeschwindigkeit bei Feinstrahlbeugung an kleinen Einkristallen	XXX/246
GRÜN, F. und MOPPERT, K.-F.: Zur Behandlung der Brownschen Bewegung mit Hilfe der Langevin-Gleichung	XXVII/417
GUGELBERG, H. v.: Eine neue dekadische Zählröhre mit kalten Kathoden	XXVI/586
GUGELBERG, VON, H. L. (ETH. Zürich): Über Aufbau und Rückwirkung bei der Niederdruckentladung	XX/250
GUGELBERG, VON, H. L.: Über Aufbauzeit, Rückwirkungsmechanismus und Stabilität bei stromschwachen Niederdruckentladungen .	XX/307
GUGELBERG, VON, H. L.: Ionisationskammern als zeitbestimmende Elemente in elektronischen Verzögerungsrelais	XXIX/456
GUGELOT, P.-C.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK und SCHERRER	XVIII/252, 255, 256, 259, 351
GUGELOT, P.-C.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK und SCHERRER	XIX/ 77
GUGELOT, P.-C.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN	XIX/218, 219, 221 und 222
GUGELOT, P.-C., HUBER, O., MEDICUS, H., PREISWERK, P., SCHERRER, P. und STEFFEN, R. (ETH. Zürich): Zum radioaktiven Zerfall des Elementes 43	XIX/418

GUGELOT, P.-C., HUBER, O., MEDICUS, H., PREISWERK, P., SCHERRER, P. und STEFFEN, R. (ETH. Zürich): Harte Gammastrahlung bei der Positronenannihilation	XIX/418
GUGELOT, P.-C.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN	XX/153
GUGELOT, P.-C.: s. FRAUENFELDER, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN	XX/238
GUGELOT, P.-C., HUBER, O., MEDICUS, H., PREISWERK, P. und STEFFEN, R. (ETH. Zürich): Das 53-Minuten-Isotop des Elementes 43	XX/240
GUGGENBÜHL, WALTER und STRUTT, M. J. O.: Messungen der spontanen Schwankungen bei Strömen mit verschiedenen Trägern in Halbleitersperrschichten	XXVIII/694
GUHL, H.: s. BRUNNER, GUHL, HALTER und HUBER	XXVIII/ 85
GUHL, H.: s. BRUNNER, GUHL, HALTER und LEISI	XXVIII/475
GÜNTARD, Hs. H.: s. PRIMAS, H. und GÜNTARD	XXX/315
GÜNTARD, Hs. H.: s. PRIMAS, H. und GÜNTARD	XXX/331
GÜNTHER, W.: s. BRINER und GÜNTHER	XXIV/595
GÜNTHER, W.: s. GRAFFUNDER und GÜNTHER	XXV/485
GUTZWILLER, M.: Quantum Theory of Wave Fields in a Curves Space	XXIX/313
GUTZWILLER, N.: Über den Einfluss des molekularen elektrostatischen Feldes eines Lösungsmittels auf das optische Drehvermögen	XVIII/497
GUTZWILLER, N.: s. HAGENBACH und GUTZWILLER	XVIII/238

H

HAEBERLI, W., HUBER, P. und BALDINGER, E.: Arbeit pro Ionenpaar in Gasgemischen für α -Teilchen	XXIII/481
HAEBERLI, W., HUBER, P. und BALDINGER, E.: Absolutwerte der Arbeit pro Ionenpaar von Po- α -Teilchen in den Gasen He ₂ , N ₂ , A, O ₂ und CO ₂	XXV/467
HAEBERLI, W., HUBER, P. und BALDINGER, E.: Arbeit pro Ionenpaar von Gasen und Gasmischungen für α -Teilchen	XXVI/145
HAGENBACH, A. und GUTZWILLER, N. (Basel): Optisches Drehvermögen und elektrostatisches Lösungsmittelfeld	XVIII/238
HAHN, B.: s. MEYER, BALDINGER, HAHN und HUBER	XXII/420
HAHN, B., BALDINGER, E. und HUBER, P.: Z-Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes für Paarerzeugung mit Ra- γ -Strahlen	XXIV/324
HAHN, B., BALDINGER, E. und HUBER, P.: Wirkungsquerschnitt der Paarerzeugung in Abhängigkeit von der Kernladungszahl für Gamma-Strahlen von Th (C + C'), RaC und Co ⁶⁰	XXV/505
HAHN, B. et ROSSEL, J.: Scintillations dans CsI et spectrométrie γ	XXVI/803
HAHN, B. et ROSSEL, J.: Scintillations des particules α dans CsI	XXVI/271
HAHN, B. und HOFSTADTER, R.: Kernladungsverteilung von Isotopen und Isotonen	XXIX/257
HALBACH, K.: s. BALDINGER und HALBACH	XXIV/315
HALBACH, K.: Berechnung linearer, realisierbarer Netzwerke zur Erzielung optimaler Signal/Rauschverhältnisse	XXVI/ 65
HALBACH, K.: s. ALDER und HALBACH	XXVI/426
HALBACH, K.: Über eine neue Methode zur Messung von Relaxationszeiten und über den Spin von Cr ⁵³	XXVII/259
HALBACH, K.: Modellunabhängige Beschreibung von Modulationseffekten bei der Kerninduktion	XXIX/ 37

	Bd. Seite
HÄLG, W.: s. BALDINGER, HÄLG, HUBER und STEBLER	XIX/423
HÄLG, WALTER: Photodissoziation zweiatomarer Moleküle in Ionen bei Einstrahlung zwischen 2200 ÅE und 1700 ÅE	XVI/371
HÄLG, W. und JENNY, L.: Herstellung und Eigenschaften einer photographischen Emulsion zum Nachweis geladener Teilchen	XXI/131
HÄLG, W.: s. JENNY und HÄLG	XXI/183
HÄLG, W. und JENNY, L.: Das Abklingen latenter Bilder in bromsilberreichen Schichten	XXIV/508
HÄLG, W.: Zur Frage der Existenz eines kurzlebigen A ³⁹	XXIV/641
HÄLG, W. und JENNY, L.: Zum Fadingeffekt in Kernspurplatten	XXV/773
HÄLG, W.: s. BICHSEL, H., HÄLG, HUBER und STEBLER	XXV/119
HÄLG, W.: s. ADLER, HUBER und HÄLG	XXVI/349
HALTER, J.: s. HAMOUDA, HALTER und SCHERRER	XXIV/217
HALTER, J.: s. BRADT, HALTER, HEINE und SCHERRER	XVIII/457
HALTER, J.: s. BRADT, HALTER, HEINE und SCHERRER	XIX/431
HALTER, J., HAMOUDA, I. und SCHERRER, P.: Streuung von (d, d)-Neutronen an Deutonen und Protonen	XXIII/510
HALTER, J.: s. HUBER, HALTER, JOLY, MAEDER und BRUNNER	XXVI/591
HALTER, J.: s. BRUNNER, HALTER, HUBER, JOLY und MAEDER	XXVII/512
HALTER, J.: s. BRUNNER, HALTER, HUBER, JOLY und MAEDER	XXVII/572
HALTER, J.: s. BRUNNER, GUHL, HALTER und HUBER	XXVIII/85
HALTER, J.: s. JOLY, BRUNNER, HALTER und HUBER	XXVIII/403
HALTER, J.: s. BRUNNER, GUHL, HALTER und LEISI	XXVIII/475
HALTER, J.: s. BRUNNER, J., HALTER, J. und LEISI, H. J.	XXIX/238
HALTER, J.: s. BRUNNER, J., HALTER, J. und PERDRISAT, Ch.	XXX/269
HAMOUDA, I., HALTER, J. und SCHERRER, P.: Streuung von 3.27 MeV (d, d)-Neutronen an Deuteronen in der Wilsonkammer	XXIV/217
HAMOUDA, I.: s. HALTER, HAMOUDA und SCHERRER	XXIII/510
HAMOUDA, I. und DE MONTMOLIN, G.: Distribution angulaire, dans le domaine des petits angles, de neutrons de 3.27 MeV diffusés par des deutons	XXV/107
HÄNNI, FRED: Die Aufspaltung schwerer Primärkerne der kosmischen Strahlung in α -Teilchen	XXVIII/345
HÄNNI, F.: Mesonenerzeugung bei der Wechselwirkung hochenergetischer α -Teilchen	XXIX/260
HÄNNI, F., LANG, C., LOHRMANN, E., TEUCHER, M. und WINZELER, H.: Über die Masse des negativen K-Mesons	XXIX/260
HÄNNI, F.: Aufspaltung schwerer Kerne der Primärkomponente der kosmischen Strahlung und Wechselwirkung der dabei entstehenden α -Teilchen	XXIX/281
HÄNNI, H., TELEGI, V. L. und ZÜNTI, W. (ETH. Zürich): Kernphotoeffekt an Kohlenstoff unter Aussendung von Alphateilchen	XXI/203
HÄNNI, H. et ROSSEL, J.: Sur une réaction (n, α) de Fe avec les neutrons lents	XXIII/513
HÄNNI, H. und ROSSEL, J.: Réactions (n, α) et (n, p) du fer avec les neutrons lents	XXV/521
HAENNY, Ch. et ROCHAT, O. (Lausanne): Sur la mesure de la concentration en uranium des plaques Ilford D ₁ imprégnées et la détermination de sections efficaces de fission	XXI/186
HAENNY, Ch., LERCH, P. et ROCHAT, O.: Détermination du rapport des sections efficaces du Bore et de l'Uranium par la Méthode photographique	XXII/609

- HAENNY, CH., NAJAR, M. et GAILLOUD, M.: Contribution à l'étude de la radioactivité du samarium XXII/611
- HAENNY, CH.: s. DÉGALLIER, HAENNY et FAVRE XXII/621
- HAENNY, CH. et LERCH, P.: Auto-Absorption de la radiation β^- du phosphore 32 XXIV/602
- HAENNY, CH.: s. FAVRE und HAENNY XXVI/ 53
- HAENNY, CH.: s. GAILLOUD, HAENNY und WEILL XXVII/337
- HAENNY, CH.: s. GAILLOUD, HAENNY und WEILL XXVII/467
- HAENNY, CH.: s. BIASUTTI, FAVRE, HAENNY und HEYM XXVII/484
- HAENNY, CH.: s. HEYM, A., BIASUTTI, M., und HAENNY, CH. XXIX/435u
- HARDUNG, VICTOR: Über einige strahlenbiologische Untersuchungen mit weichen Röntgenstrahlen XVIII/ 45
- HARDUNG, V. (Fribourg): Die Dipolmomente der Dinitrotoluole und die quantenmechanische Erklärung der Reaktionsfähigkeit ihrer Methylgruppen XX/459
- HARDUNG, V.: s. MOOS und HARDUNG XXI/204
- HARDUNG, VICTOR (Freiburg): Über die Dipolmomente der Dinitrotoluole und die Quantenmechanische Erklärung der Reaktionsfähigkeit ihrer Methylgruppen XXI/445
- HARDUNG, VICTOR: Über die Analogie zwischen der Wellenausbreitung in elastischen Röhren, akustischen Filtern und elektrischen Kettenleitern XXIV/321
- HARDUNG, V.: s. SCHAFFHAUSER und HARDUNG XXVIII/303
- HARDUNG, V.: s. BETTICHER, HARDUNG und MAILLARD XXVIII/306
- HEER, E.: s. ALBERS, HEER, NOVEY, RÜETSCHI und SCHERRER XXVI/425
- HEER, E.: s. ALBERS, HEER, GIMMI und NOVEY XXVI/599
- HEER, E.: s. ALDER, ALBERS, HEER und NOVEY XXVI/761
- HEER, E.: s. GERBER, GIMMI, HEER und SCHERRER XXVII/180
- HEER, E.: s. ALBERS-SCHÖNBERG, HEER und SCHERRER XXVII/637
- HEER, E.: s. ALBERS-SCHÖNBERG, HEER, NOVEY und SCHERRER XXVII/547
- HEER, E., RÜETSCHI, R., GIMMI, F. und KÜNDIG, W.: Richtungskorrelationsmessungen an Ta¹⁸¹ XXVIII/336
- HEER, E. und RÜETSCHI, R.: Ein Versuch zum Nachweis des elektrischen 16-Pol-Moments von Cd¹¹¹ XXVIII/525
- HEER, E.: s. ALBERS-SCHÖNBERG und HEER XXVIII/333
- HEER, E.: s. ALBERS-SCHÖNBERG und HEER XXVIII/389
- HEER, E.: s. DEBRUNNER, HEER und RÜETSCHI XXVIII/473
- HEER, E.: s. GIMMI, HEER und SCHERRER XXVIII/470
- HEER, E.: s. GIMMI, F., HEER, E. und SCHERRER, P. XXIX/147
- HEER, E.: s. DEBRUNNER, P., HEER, E., KÜNDIG, W. und RÜETSCHI, R. XXIX/235
- HEER, E.: s. DEBRUNNER, P., HEER, E., KÜNDIG, W., RÜETSCHI, R. und LINDQUIST, T. XXIX/432
- HEER, E.: s. DEBRUNNER, P., HEER, E., KÜNDIG, W. und RÜETSCHI, R. XXIX/463
- HEILPERN, WALTER: Die Absorption des Lichtes durch Sauerstoff im Wellenlängenbereich $\lambda = 2100$ bis $\lambda = 2400$ \AA in Abhängigkeit vom Druck XIX/245
- HEILPERN, WALTER: Die Absorption des Lichtes durch Sauerstoff bei der Wellenlänge $= 2144$ \AA als Funktion des Druckes im Intervall von 0,2 bis 130 kg/cm^2 XXII/105
- HEILPERN, WALTER: Der Fremdgaseinfluss von Stickstoff auf die Lichtabsorption des Sauerstoffs als Funktion vom Druck XXV/753

HEILPERN, WALTER: Kaskadengeneratoren zur Partikelbeschleunigung auf 4 MeV	XXVIII/485
HEILPERN, W.: s. BALDINGER, E. und HEILPERN, W.	XXX/282
HEINE, H. G.: s. BRADT, HEINE und SCHERRER	XVI/415, 455 u. 491
HEINE, H. G., BRADT, H. und SCHERRER, P. (ETH. Zürich): Wilsonkammer-Untersuchung der Paaremission natürlicher β -Strahler	XVI/415
HEINE, HANS-GERHARD: Wilsonkammer-Untersuchung der Emission leichter positiver Teilchen durch β -Strahlen	XVII/273
HEINE, H.-G.: s. BRADT, HALTER, HEINE und SCHERRER	XVIII/457
HEINE, H. G.: s. BRADT, HALTER, HEINE und SCHERRER	XIX/431
HEINRICH, F. und RUBIN, R.: Die Anregungsfunktion der Reaktion Li (γ , n)	XXVIII/185
HEINRICH, F., WÄFFLER, H. und WALTER, M.: (φ , z)-Prozesse an mittelschweren und schweren Elementen	XXIX/3
HEINRICH, F. und WÄFFLER, H.: Kernphotoeffekt unter Emission eines Tritons	XXIX/232
HEITLER, W. and JANOSSY, L.: Further Investigations on the Plural Production of Meson Showers	XXIII/417
HELFER, N.: s. BUSCH und HELFER	XXVII/201
HELFER, N.: s. BUSCH und HELFER	XXVIII/318
HELFER, N.: s. BUSCH, G., HELFER, N. und VOGT, O.	XXIX/188
HERCZOG, A. und WIELAND, K.: Gesetzmässigkeiten bei der temperaturbedingten Änderung eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums	XXI/436
HERCZOG, A. und WIELAND, K.: Absorptionsbanden des Schumann-Runge-Systems von O ₂ bei hohen Drucken und Temperaturen	XXIII/432
HERLACH, F., ABOAV, D., GRÄNICH, H. und PETTER, W.: Die antiferroelektrische Strukturumwandlung von Ag ₂ H ₃ IO ₆ und Ag ₂ D ₃ JO ₆	XXX/252
HERRMANN, J.: s. BONANOMI, J. und HERRMANN, J.	XXIX/224
HERRMANN, J.: Die Linienbreite der induzierten Emission des Ammonia	XXIX/226
HERRMANN, J. und BONANOMI, J.: Eine spezielle Anordnung für die Mikrowellenspektroskopie in einem Hohlraumresonator	XXIX/448
HERRMANN, J.: s. BONANOMI, J. und HERRMANN, J.	XXIX/451
HERRMANN, J.: s. BONANOMI, J., DE PRINS, J., HERRMANN, J. et KARTASCHOFF, P.	XXX/288
HERRMANN, J.: s. BONANOMI, J., DE PRINS, J., HERRMANN, J. und KARTASCHOFF, P.	XXX/290
HERRMANN, J.: s. BONANOMI, DE PRINS, HERRMANN et KARTASCHOFF	XXX/492
HERZOG, A. und WIELAND, K.: Zur temperaturbedingten Änderung eines Absorptionsspektrums	XXII/552
HERZOG, A.: Petroleum exploration and production research	XXIII/171
HESS, H. et ROSSEL, J.: Quelques propriétés du diamant comme comp- teur à cristal	XXIII/484
HEYM, A.: s. BIASUTTI, FAVRE, HAENNY und HEYM	XXVII/484
HEYM, A., BIASUTTI, M., HAENNY, CH.: Sur l'interaction électromagnétique des mésons	XXIX/435
HINTENBERGER, HEINRICH: Thermische Ionenquellen für negative Ionen	XXIV/307
HINTENBERGER, H.: s. ENGLER und HINTENBERGER	XXVI/657
HINTERMANN, K.: Messungen an Elektronenpaaren, erzeugt durch γ -Strahlung in 4550 m Höhe (Monte Rosa)	XXVII/125

HIRZEL, O. und WÄFFLER, H. (ETH. Zürich): Kernphotoeffekt unter Emission eines Protons an Cadmium: $\text{Cd}^{111}(\gamma, p)\text{Ag}^{110}$	XIX/214
HIRZEL, O. und WÄFFLER, H. (ETH. Zürich): Über die beim Zerfall des K^{40} emittierte γ -Strahlung	XIX/216
HIRZEL, O. und WÄFFLER, H. (ETH. Zürich): Kernphotoeffekt unter Emission eines Protons	XIX/425
HIRZEL, O., STOLL, P. und WÄFFLER, H. (ETH. Zürich): Untersuchung kurzlebiger metastabiler Kernanregungszustände mittels verzögerter Koinzidenzen	XX/241
HIRZEL, O. und WÄFFLER, H.: Kernphotoeffekt unter Emission eines Protons	XX/373
HIRZEL, O.: s. WÄFFLER und HIRZEL	XXI/200
HOFFERT, P.: s. HUBER, DE SHALIT und ZÜNTI	XXIII/517
HOFFSTADTER, R.: s. HAHN, B. und HOFSTADTER, R.	XXIX/257
HOLDAWAY, H. W.: A Note on Electromagnetic Flowmeters of Rectangular Cross-Section	XXX/ 85
HOERNI, J. et WEIGLE, J. (Genève): Diffraction des électrons par le Graphite	XXI/215
HOERNI, JEAN: Diffraction des électrons par le graphite	XXIII/587
HOURIET, A.: Forces nucléaires de la théorie des paires	XVI/529
HOURIET, A.: Structure du nucléon d'après les théories mésoniques à couplage serré	XVIII/473
HOURIET, A. et KIND, A.: Freinage des neutrons rapides dans le graphite	XXI/143
HOURIET, A. et KIND, A.: Classification invariante des termes de la matrice S	XXII/319
HOURIET, A.: Phénomènes d'échange à grandes distances	XXIV/631
HOURIET, A.: Méthode des champs adhérents	XXIX/430
HOUTERMANS, F. G. und THIRING, W.: Zur freien Weglänge von Neutrinos	XXVII/ 81
HOUTERMANS, F. G.: s. BEGEMANN, GEISS, HOUTERMANS und BUSER	XXVII/175
HOUTERMANS, F. G. und OESCHGER, H.: Proportionalzählrohr zur Messung schwacher Aktivitäten weicher β -Strahlung	XXVIII/464
HOUTERMANS, F. G.: s. EBERHARDT, GEISS und HOUTERMANS	XXVIII/339
HOUTERMANS, F. G. und STAUFFER, H.: Thermolumineszenz als Mittel zur Untersuchung der Temperatur- und Strahlungsgeschichte von Mineralien und Gesteinen	XXX/274
HUBER, O.: s. BRUNNER, GUHL, HALTER und HUBER	XXVIII/ 85
HUBER, O.: s. JOLY, BRUNNER, HALTER und HUBER	XXVIII/403
HUBER, K. und BIERI, B.: Orientierte Abscheidung von Oxyd bei der anodischen Oxydation	XXI/375
HUBER, O., LIENHARD, O., SCHERRER, P. und WÄFFLER, H.: Der Kernphotoeffekt mit der Lithium-Gammastrahlung: I. Die leichten Elemente bis zum Calcium	XVI/ 33
HUBER, O., LIENHARD, O., SCHERRER, P. und WÄFFLER, H.: Anregung isomerer Zustände durch Kernphotoeffekt	XVI/228
HUBER, O., LIENHARD, O., SCHERRER, P. und WÄFFLER, H.: Kernphotoeffekt unter Abspaltung eines Protons: $\text{Mg}^{26}(\gamma, p)\text{Na}^{25}$	XVI/431
HUBER, O., LIENHARD, O. und WÄFFLER, H. (ETH. Zürich): Kernphotoeffekte mit der Lithium γ -Strahlung an Titan, Nickel und Kupfer	XVI/226

HUBER, O., LIENHARD, O. und WÄFFLER, H. (ETH. Zürich): Zur Isomerie des Calciums	XVI/431
HUBER, O., LIENHARD, O., SCHERRER, P. und WÄFFLER, H.: Kernphotoeffekt unter Abspaltung eines Protons $Mg\ 26\ (\gamma, p)\ Na^{25}$	XVII/139
HUBER, O., LIENHARD, O. und WÄFFLER, H.: Der Kernphotoeffekt mit der Lithium-Gammastrahlung. II. Die Elemente Titan bis Rubidium	XVII/195
HUBER, O., LIENHARD, O. und WÄFFLER, H.: Durch Kernphotoeffekt an Cer und Neodym erhaltene neue Aktivitäten	XVII/251
HUBER, O.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK und SCHERRER	XVIII/252, 255, 256, 259, 351
HUBER, O., LIENHARD, O., SCHERRER, P. und WÄFFLER, H.: Eine einfache Absorptionsmethode zur Energiebestimmung intensitätsschwacher β -Spektren	XVIII/221
HUBER, O.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK und SCHERRER	XIX/ 77
HUBER, O.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN	XIX/218, 219, 221 u. 222
HUBER, O.: s. GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN	XIX/418
HUBER, O.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN	XX/153
HUBER, O.: s. FRAUENFELDER, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN	XX/238
HUBER, O.: s. GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK und STEFFEN	XX/240
HUBER, O., MEDICUS, H., PREISWERK, P. und STEFFEN, R.: Die radioaktive Umwandlung des Zn^{63}	XX/495
HUBER, O., STEFFEN, R. und HUMBEL, F. (ETH. Zürich): Anregungs-Niveaux des Au^{197} -Kernes	XXI/192
HUBER, O.: s. STEFFEN, HUBER, HUMBEL und ZÜNTI	XXI/194
HUBER, O.: s. FRAUENFELDER, HUBER, PREISWERK und STEFFEN . .	XXI/197
HUBER, O.: s. BOEHM, HUBER, MARMIER, PREISWERK und STEFFEN .	XXII/ 69
HUBER, O.: s. STEFFEN, HUBER und HUMBEL	XXII/167
HUBER, O., RÜETSCH, R. und SCHERRER, P.: K-Einfang und Positronenemission von Cu^{61} und Cu^{64}	XXII/375
HUBER, O., HUMBEL, F., SCHNEIDER, H. und STEFFEN, R.: Verwendung von Anthracenkristallen in Scintillationszählern	XXII/418
HUBER, O., HOFFERT, P., DE SHALIT, A. und ZÜNTI, W.: Der Zerfall von Hg^{197}	XXIII/517
HUBER, O.: s. WALTER, HUBER und ZÜNTI	XXIII/697
HUBER, O., HUMBEL, F., SCHNEIDER, H. und ZÜNTI, W.: Ansprechwahrscheinlichkeit eines Anthracen-Scintillationszählers für Elektronen	XXIII/841
HUBER, O., HUMBEL, F., SCHNEIDER, H., DE SHALIT, A. und ZÜNTI, W.: Zerfall der Quecksilberisomere Hg^{197}	XXIV/127
HUBER, O., HUMBEL, F. und DE SHALIT, A.: Bestimmung von Augerkoeffizienten mit Hilfe spektrometrischer Koinzidenzmessungen .	XXIV/627
HUBER, O., HUMBEL, F., SCHNEIDER, H. and DE SHALIT, A.: The decay of Pt^{195} , Au^{195} , Pt^{197} and Au^{199}	XXIV/629
HUBER, O., HUMBEL, F., SCHNEIDER, H. und DE SHALIT, A.: Spektrometrische Messung von β - β -Koinzidenzen	XXV/ 3
HUBER, O., JOLY, R., SCHERRER, P. und VERSTER, N. F.: Ein 30 sec Isomer Au^{195*}	XXV/621

	Bd.	Seite
HUBER, O.: s. SCHNEIDER, HUBER, HUMBEL, DE SHALIT und ZÜNTI . . .	XXV	259
HUBER, O.: s. DE SHALIT, HUBER und SCHNEIDER	XXV	279
HUBER, O., HALTER, J., JOLY, R., MAEDER, D. und BRUNNER, J.: Der Zerfall von $\text{Hg}^{195}\text{-Au}^{195}$ und $\text{Hg}^{197}\text{-Au}^{197}$	XXVI	591
HUBER, O.: s. BRUNNER, HUBER, JOLY und MAEDER	XXVI	588
HUBER, O.: s. BRUNNER, HALTER, HUBER, JOLY und MAEDER	XXVII	512
HUBER, O.: s. BRUNNER, HALTER, HUBER, JOLY und MAEDER	XXVII	572
HUBER, O.: s. WILD, H. und HUBER, O.	XXIX	244
HUBER, O.: s. WILD, H. und HUBER, O.	XXX	3
HUBER, P. und ALDER, F. (Basel): Zum Ausbreitungsmechanismus der Entladung in einem Zählrohr mit Alkoholdampfzusatz	XVIII	232
HUBER, P. und METZGER, F. (Basel): Untersuchungen an einer Ionen- quelle von 60 kV Betriebsspannung	XIX	200
HUBER, P., ALDER, F. und BALDINGER, E. (Basel): Eine Methode zur Messung der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Ionenschlauches mit schnellen Zählrohren	XIX	204
HUBER, P., ALDER, F., BALDINGER, E. und METZGER, F. (Basel): Über die Impulsform im schnellen Zählrohr	XIX	207
HUBER, P.: s. BALDINGER, HÄLG, HUBER und STEBLER	XIX	423
HUBER, P.: s. ALDER, BALDINGER, HUBER und METZGER	XX	73
HUBER, P.: s. MAEDER, HUBER und STEBLER	XX	230
HUBER, P.: s. ALDER, HUBER und METZGER	XX	234
HUBER, P.: s. METZGER, HUBER und ALDER	XX	236
HUBER, P.: s. BALDINGER und HUBER	XX	238 u. 470
HUBER, P., HUNZINGER, W. und BALDINGER, E.: Über eine neue Zähl- rohr-Entladung bei stark ionisierenden Strahlen	XX	525
HUBER, P.: s. STEBLER und HUBER	XXI	59
HUBER, P.: s. MEYER, HUBER und BALDINGER	XXI	188
HUBER, P.: s. METZGER, ALDER und HUBER	XXI	278
HUBER, P.: s. STEBLER, HUBER und BICHSEL	XXII	362
HUBER, P.: s. BALDINGER und HUBER	XXII	365
HUBER, P.: s. MEYER, BALDINGER, HAHN und HUBER	XXII	420
HUBER, P.: s. MEYER, BALDINGER und HUBER	XXIII	121
HUBER, P.: s. HAEBERLI, HUBER und BALDINGER	XXIII	481
HUBER, P.: s. BALDINGER, HUBER, RICAMO und ZÜNTI	XXIII	503
HUBER, P.: s. RICAMO, ZÜNTI, BALDINGER und HUBER	XXIII	508
HUBER, P.: s. STEBLER, BICHSEL und HUBER	XXIII	511
HUBER, P.: s. MEYER, BALDINGER und HUBER	XXIII	517
HUBER, P., BALDINGER, E. und PROCTOR, W. G.: (n, α)-Reaktion an O^{16}	XXIV	302
HUBER, P.: s. HAHN, BALDINGER und HUBER	XXIV	324
HUBER, P., BALDINGER, E. und BUDDE, R.: Streuung von schnellen Neutronen an He^4 und C^{12}	XXV	444
HUBER, P. und BALDINGER, E.: Winkelverteilung von gestreuten Neu- tronen an He^4	XXV	435
HUBER, P.: s. BICHSEL, HÄLG, HUBER und STEBLER	XXV	119
HUBER, P.: s. BALDINGER, HUBER und PROCTOR	XXV	142
HUBER, P.: s. BUDDE und HUBER	XXV	459
HUBER, P.: s. HAEBERLI, HUBER und BALDINGER	XXV	467
HUBER, P.: s. HAHN, BALDINGER und HUBER	XXV	505
HUBER, P.: s. BAUMGARTNER und HUBER	XXV	626
HUBER, P.: s. ADLER, HUBER und HÄLG	XXVI	349

HUBER, P. und BAUMGARTNER, E.: Nachweis von polarisierten Neutronen aus der (<i>d, d</i>)-Reaktion	XXVI/420
HUBER, P.: s. HAEBERLI, HUBER und BALDINGER	XXVI/145
HUBER, P. und ADLER, H.: <i>Q</i> -Wert der (<i>n, α</i>)-Reaktion an Chlor ³⁵	XXVI/427
HUBER, P.: s. BAUMGARTNER und HUBER	XXVI/545
HUBER, P.: s. BIBER, HUBER und MÜLLER	XXVI/602
HUBER, P.: s. BALDINGER, HUBER, MEYER und WÜRGER	XXVII/150
HUBER, P.: s. SCHMID und HUBER	XXVII/152
HUBER, P. und HÜRLIMANN, T.: Verzweigungsverhältnis der (<i>n, α</i>)- und (<i>n, p</i>)-Reaktion an Schwefel für schnelle Neutronen	XXVII/155
HUBER, P. und STRIEBEL, H. R.: Streuung von schnellen Neutronen an N ¹⁴	XXVII/157
HUBER, P. und BUDDE, R.: Analyse der Streuphasen für elastische <i>n</i> -C ¹² -Streuung zwischen 1,9 und 3,8 MeV	XXVII/512
HUBER, P., MEYER, K. P. und WÜRGER, E.: α - γ -Koinzidenzen und die Halbwertszeit von U ²³⁵	XXVIII/326
HUBER, P.: s. HÜRLIMANN und HUBER	XXVIII/ 33
HUBER, P.: s. BUDDE und HUBER	XXVIII/ 49
HUBER, P.: s. SEITZ und HUBER	XXVIII/227
HUBER, P.: s. MAIER, MEYER und HUBER	XXVIII/328
HUBER, P.: s. FRANZEN, HUBER und SCHELLENBERG	XXVIII/328
HUBER, P.: s. SCHMID und HUBER	XXVIII/369
HUBER, P.: s. BIBER, HUBER und MÜLLER	XXVIII/503
HUBER, P.: s. MEYER, K. P., SCHMID, P. und HUBER, P.	XXIX/241
HUBER, P.: s. BAUMGARTNER, E., FRANZEN, W., HUBER, P., SCHELLENBERG, L. und SEILER, F.	XXIX/255
HUBER, P.: s. PLANTA v., C. und HUBER, P.	XXIX/375
HUBER, P.: s. STRIEBEL, H. R. und HUBER, P.	XXX/ 67
HUBER, P.: s. WÜGER, E. und MEYER, K. P.	XXX/157
HUBER, P. und WAGNER, R.: Reaktionsmechanismus der (<i>n, 2-n</i>)-Reaktion an Be ⁹ und differentieller Querschnitt für $q = 90^\circ$ bei einer Neutronenenergie von 3,7 MeV	XXX/257
HÜBNER, K.: s. GRÄNICH, HÜBNER und MÜLLER	XXX/480
HULLIGER, E.: s. BUSCH, HULLIGER und WINKLER	XXVII/ 74
HULLIGER, F.: s. BUSCH, HULLIGER und WINKLER	XXVII/195
HULLIGER, F.: s. BUSCH, HULLIGER und WINKLER	XXVII/249
HULLIGER, F.: s. BUSCH, HULLIGER und JAGGI	XXX/472
HUMBEL, F.: s. HUBER, STEFFEN und HUMBEL	XXI/192
HUMBEL, F.: s. STEFFEN, HUBER, HUMBEL und ZÜNTI	XXI/194
HUMBEL, F.: s. STEFFEN, HUBER und HUMBEL	XXII/167
HUMBEL, F.: s. HUBER, HUMBEL, SCHNEIDER und STEFFEN	XXII/418
HUMBEL, F.: s. HUBER, HUMBEL, SCHNEIDER und ZÜNTI	XXIII/841
HUMBEL, F.: s. HUBER, HUMBEL, SCHNEIDER, DE SHALIT und ZÜNTI	XXIV/127
HUMBEL, F.: s. HUBER, HUMBEL und DE SHALIT	XXIV/627
HUMBEL, F.: s. HUBER, HUMBEL, SCHNEIDER und DE SHALIT	XXIV/629
HUMBEL, F.: s. HUBER, HUMBEL, SCHNEIDER und DE SHALIT	XXV/ 3
HUMBEL, F.: s. SCHNEIDER, HUBER, HUMBEL, DE SHALIT und ZÜNTI	XXV/259
HUMBEL, F., JONA, F. und SCHERRER, P.: Anisotropie der Dielektrizitätskonstante des Eises	XXVI/ 17
HUNZINGER, W.: s. HUBER, HUNZINGER und BALDINGER	XX/525
HÜRLIMANN, T.: s. JENNY und HÜRLIMANN	XXIV/235
HÜRLIMANN, TH.: s. HUBER und HÜRLIMANN	XXVII/155

- HÜRLIMANN, T. und HUBER, P.: Die Reaktionsquerschnitte von $S(n, \alpha) Si$ und $S(n, p) P$ für Neutronenenergien von 2,2 bis 4,0 MeV XXVIII/ 33

I

- IMBERSTEG, U.: s. BUSER, FEITKNECHT und IMBERSTEG XXV/618
 INAGAKI, M., WANDERS, G. und PIRON, C.: Théorème H et Unitarité de S XXVII/ 71
 INDUNI, G. (Zürich): Eine neue Methode der Elektronenbeugung . . . XIX/231
 INDUNI, G. (Trüb, Täuber & Co. AG., Zürich): Sur une source d'électrons pour microscopes électroniques XX/463
 ISKRAUT, RICHARD, W.: Remarks Concerning a Paper by Wilker . . . XXV/303

J

- JACCARD, C., KÄNZIG, W. und PETER, M.: Das Verhalten von Kolloidalen Seignetteelektrika I, Kaliumphosphat KH_2PO_4 XXVI/521
 JACCARD, C.: s. GRÄNICH, JACCARD, SCHERRER und STEINMANN . XXVIII/300
 JACCARD, C.: s. DECROLY et JACCARD XXX/468
 JACCARD, C.: s. DECROLY, GRÄNICH et JACCARD XXX/465
 JACOBI, E.: Über die Adsorption von künstlich radioaktiven Cadmiumionen an Silberchlorid XX/166
 JACOBI, E.: Eine trägerlose Trennung des radioaktiven Indiums von Cadmium XXII/ 66
 JACOTTET, PAUL (Heidelberg): Zur Bestimmung der elektromagnetischen Konstanten von Halbleitern im Ultrakurzwellengebiet XXI/251
 JAGGI, R.: s. BUSCH und JAGGI XXVI/577
 JAGGI, R.: s. BUSCH, JAGGI und BRAUNSCHWEIG XXVI/392
 JAGGI, R.: s. BUSCH, JAGGI und KERN XXVIII/452
 JAGGI, R.: Probenform und Anordnung der Potentialsonden bei Halleffektmessungen ohne und mit äusseren Magnetfeldern . . . XXIX/201
 JAGGI, R.: Hall-Effekt in Abhängigkeit von der magnetischen Induktion XXX/228
 JAGGI, R.: s. BUSCH, HULLIGER und JAGGI XXX/472
 JAN, J. P.: Nouvelle représentation de l'effet Hall spontané XXII/581
 JAN, J. P. et GIJSMAN, H. M.: L'effet Hall du fer et du nickel aux basses températures XXIV/636
 JAN, H.-P.: Effet Hall et température dans les conducteurs ferromagnétiques XXV/677
 JAN, J. P.: Remarques au sujet de la phénoménologie des conductibilités électrique et thermique et de son application aux phénomènes magnétogalvaniques et magnétothermiques transversaux XXXVI/281
 JAN, J.-P.: A propos de l'effet Hall de l'alliage Fe_3Al XXX/233
 JAN, J.-P.: Structure macromosaïque des cristaux: représentation géométrique et étude par les rayons X XXX/461
 JANOSSY, L.: s. HEITLER und JANOSSY XXIII/417
 JAQUEROD, A.: Etude rapide d'un galvanomètre XVII/235
 JAQUEROD, A.: Température d'ébullition et altitude XVII/238
 JAQUEROD, A. (Neuchâtel): A propos de la loi de Hooke XIX/224
 JAQUEROD, A. (Neuchâtel): Etude sur le pendule de torsion XXI/206
 JAUCH, J. M.: s. COESTER und JAUCH XXVI/ 3

JAUCH, J. M.: A Note Concerning the Quantization of Spinor Fields	XXVII/ 89
JAUCH, J. M. and ROHRICH, F.: The infrared divergence	XXVII/613
JAUCH, J. M.: Covariant Hyperquantization	XXIX/287
JAUCH, J. M.: On the Relation Between Scattering Phase and Bound States	XXX/143
JEANGUENIN, PIERRE: Mesure de l'effet photoélectrique des liquides à l'aide du compteur à étincelles	XVII/319
JEANNET, E., ROSSEL J. et VAUCHER, E.: Evaporation nucléaire dans Cu	XXX/484
JEFFRIES, C. D., LÖLIGER, H. und STAUB, H. H.: Die magnetischen Kernmomente von Arsen und Titan	XXIV/643
JENNY, L.: s. HÄLG und JENNY	XXI/131
JENNY, L. und HÄLG, W. (Basel): Das Abklingen latenter Bilder in photographischen Schichten	XXI/183
JENNY, L. und HÜRLIMANN, T.: Über den Schrumpfungsfaktor von photographischen Platten	XXIV/235
JENNY, L.: s. HÄLG und JENNY	XXIV/508
JENNY, L.: s. HÄLG und JENNY	XXV/773
JOLY, R.: s. HUBER, JOLY, SCHERRER und VERSTER	XXV/621
JOLY, R.: s. BRUNNER, HUBER, JOLY und MAEDER	XXVI/588
JOLY, R.: s. HUBER, HALTER, JOLY, MAEDER und BRUNNER	XXVI 591
JOLY, R.: s. BRUNNER, HALTER, HUBER, JOLY und MAEDER	XXVII/512
JOLY, R.: s. BRUNNER, HALTER, HUBER, JOLY und MAEDER	XXVII/572
JOLY, R., BRUNNER, J., HALTER, J. et HUBER, O.: Etude des Isotopes 197 et 195 de l'Or et du Mercure	XXVIII/403
JONA, F.: Elastische Messungen an piezoelektrischen Kristallen mit der Methode von Schäfer und Bergmann	XXII/397
JONA, FRANCO: Elastizität von piezoelektrischen und seignette-elektrischen Kristallen	XXIII/795
JONA, F.: Züchtung grosser Eis-Einkristalle	XXIV/329
JONA, F. und SCHERRER, P.: Die elastischen Konstanten von Eis-Einkristallen	XXV/ 35
JONA, F.: s. HUMBEL, JONA und SCHERRER	XXVI/ 17
JORDAN, P.: Echange isotopique hétérogène et recristallisation. Une nouvelle méthode de détermination de la solubilité d'un solide au moyen d'un indicateur radioactif	XXVI/378
JORDAN, P.: s. ERDÖS, JORDAN, SCHMOKER und STOLL	XXVII/187
JORDAN, P.: s. ERDÖS, JORDAN und STOLL	XXVIII/322
JORDAN, P.: s. ERDÖS, JORDAN, MAEDER und STOLL	XXVIII/323
JORDAN, P. et POCHON, M.: Détermination des coefficients de diffusion de l'argent et de l'iode dans les trois modifications de l'iodure d'argent par la méthode des échanges isotopiques hétérogènes	XXX/ 33
JOSEPH, C.: s. WEILL, JOSEPH, GAILLOUD et ROSSELET	XXX/491
JOST, RES: Zur Ladungsabhängigkeit der Kernkräfte in der Vektormesonentheorie ohne neutrale Mesonen	XIX/113
JOST, RES: Bemerkungen zur mathematischen Theorie der Zähler	XX/173
JOST, RES: Über die falschen Nullstellen der Eigenwerte der S-Matrix	XX/256
JOST, RES (ETH. Zürich): Comptoneffekt und Emission kleiner Quanten	XX/467
JOST, RES (ETH. Zürich): Eine Bemerkung über die Entropie in der Wellenmechanik	XX/491
JOST, R.: s. CORINALDESI und JOST	XXI/183

JOST, RES und LUTTINGER, J. M.: Strahlungstheoretische Korrekturen zur Paarerzeugung und zur Bremsstrahlung	XXII/391
JOST, RES und RAYSKI, JERZY: Remarks on the problem of the vacuum polarization and the photon-self-energy	XXII/457
JOST, RES und LUTTINGER, J. M.: Vacuumpolarisation und e^4 -Ladungsrenormalisation für Elektronen	XXIII/201
JOST, R.: Eine Bemerkung über den Zusammenhang von Streuphase und Potential	XXIX/410
JOST, RES: Eine Bemerkung zum CTP-Theorem	XXX/409
JOYET, G. (Lausanne): Détermination expérimentale des dimensions des ions légers dans l'air par l'écoulement ionisé unipolaire	XVI/204
JOYET, GUSTAVE: Untersuchungen über unipolar ionisierte Gasströmungen und Neue Methode zur Bestimmung der Dimension der Ionen	XVII/147
JOYET, G. (C.A.C.R., Lausanne): Appareillage et méthode de mesure des préparations biologiques radioactives	XX/247
JOYET, G. et Mlle SIMON, M. (C.A.C.R., Lausanne): Origine de l'effet de température sur le tube de Geiger-Müller à alcool-argon	XXI/180
JOYET, G.: s. MAUDERLI und JOYET	XXVI/412
JOYET, G.: Die mit Radiojod untersuchte Dynamik der Schilddrüsenfunktion	XXVIII/337
JUNOD, P.: s. BUSCH, JUNOD, KATZ und WINKLER	XXVII/193
JUNOD, P., MOOSER, E. und SCHADE, H.: Die elektrischen Eigenschaften einiger ternärer Verbindungen mit Fluoritstruktur	XXIX/193
JUNOD, P. und MOOSER, E.: Zur Frage der Halbleitung in Verbindungen von Elementen der I. bis III. Gruppe des periodischen Systems	XXIX/194
JUNOD, P.: s. BUSCH et JUNOD	XXX/470

K

KÄCH, A.: Die Ausbreitung der gedämpften $H_{0,m}$ -Welle in der Umgebung der Grenzfrequenz	XX/341
KÄLLÉN, G.: Higher Approximations in the external field for the problem of Vacuum Polarization	XXII/637
KÄLLÉN, GUNNAR: On the Definition of the Renormalization Constants in Quantum Electrodynamics	XXV/417
KÄLLÉN, GUNNAR: Charge renormalization and the identity of ward	XXVI/755
KANNUNA, M.: Methode zur Diffusionsmessung zweier Flüssigkeiten vermittelt Ultraschallwellen	XXI/ 93
KÄNZIG, W.: s. BLATTNER, KÄNZIG, MERZ und SUTTER	XXI/207
KÄNZIG, W.: s. BLATTNER, GRÄNICH, KÄNZIG und MERZ	XXI/341
KÄNZIG, W.: s. BLATTNER, KÄNZIG und MERZ	XXII/ 35
KÄNZIG, W. und MEIER, R.: Über die Umwandlung unverzwillingter BaTiO ₃ -Kristalle von der kubischen in die tetragonale Phase	XXII/585
KÄNZIG, WERNER: Röntgenuntersuchungen über die Seignetteelektrizität von Bariumtitanat	XXIV/175
KÄNZIG, W. und MAIKOFF, N.: Der Einfluss elektrischer Felder auf das dielektrische Verhalten von Bariumtitanat-Einkristallen	XXVI/329
KÄNZIG, W. und MAIKOFF, N.: Ist die seignette-elektrische 120° C-Umwandlung von Bariumtitanat erster oder zweiter Art?	XXIV/343
KÄNZIG, W.: s. ANLIKER, KÄNZIG und PETER	XXV/474
KÄNZIG, W.: s. BUSCH, KÄNZIG und MEIER	XXVI/385

	Bd. Seite
KÄNZIG, W.: s. JACCARD, KÄNZIG und PETER	XXVI/521
KÄNZIG, W. und SOMMERHALDER, R.: Das Verhalten von kolloidalen Seignetteelektrika II. Theoretische Betrachtungen	XXVI/603
KÄNZIG, W.: s. ANLIKER, BRUGGER und KÄNZIG	XXVII/ 99
KAPLON, M. F.: s. BRADT, KAPLON and PETERS	XXIII/ 24
KARTASCHOFF, P.: s. BONANOMI, J., DE PRINS, J., HERRMANN, J. et KARTASCHOFF, P.	XXX/288
KARTASCHOFF, P.: s. BONANOMI, J., DE PRINS, J., HERRMANN, J. und KARTASCHOFF, P.	XXX/290
KARTASCHOFF, P.: s. BONANOMI, DE PRINS, HERRMANN et KARTASCHOFF	XXX/492
KATZ, U.: s. BUSCH, JUNOD, KATZ und WINKLER	XXVII/193
KEBERLE, E.: Zur gleichartigen Wirksamkeit der Postulate von Statistik und Relativität in der Quantentheorie	XXII/627
KELLER, R.: s. GIBERT, KELLER et ROSSEL	XIX/493
KELLER, R.: Une nouvelle source d'électrons et son inversion comme source d'ions	XXI/170
KELLER, R.: Etude d'une source d'ions du type Penning	XXII/ 78
KELLER, R.: Spectre de masses obtenu par mesure du temps de vol	XXII/386
KELLER, R.: Liaison chimique du proton mesurée avec un sélecteur de vitesses pour neutrons lents	XXIII/522, 627
KELLER, R.: s. VERDAGUER, SÁNCHEZ DEL RIO, KELLER und KIND	XXV/ 79
KERN, R.: s. BUSCH, KERN und WINKLER	XXVI/390
KERN, R.: s. BUSCH, JAGGI und KERN	XXVIII/452
KERN, R.: s. BUSCH, G. und KERN, R.	XXIX/189
KERN, R.: s. BUSCH, KERN und LÜTHI	XXX/471
KIND, A.: s. HOURIET und KIND	XXI/143
KIND, A.: s. HOURIET et KIND	XXII/319
KIND, A.: s. VERDAGUER, SÁNCHEZ DEL RIO, KELLER und KIND	XXV/ 79
KISTLER, W. (ETH. Zürich): Untersuchung über die rasche Deformation von Aluminium	XVI/418
KISTLER, W.: Die Messung mechanischer Grössen mit Hilfe elektrostatischer Ladungen	XXII/621
KITTEL, C.: s. LUTTINGER und KITTEL	XXI/480
KLÄUI, R., s. EKKERS, FARNER und KLÄUI	XXI/218
KNEUBÜHL, F. und K. A. MÜLLER: Feld-Stabilisierung für niederohmige Elektromagnete	XXVIII/448
KNÖFFEL, H., LOEPFE, E. und STOLL, P.: Cäsiumjodid als Szintillations-Phosphor	XXIX/241
KNOEPFEL, H., LOEPFE, E. und STOLL, P.: Untersuchungen an anorganischen Szintillations-Phosphoren unter besonderer Berücksichtigung von Cäsiumjodid	XXX/521
KÖNIG, H. (Bern): Präzisions-Photometrie mit Caesiumzelle und Kombinationsfilter	XVI/421
KÖNIG, H. und MÄDER, F. (Bern): Über ein objektives Kolorimeter	XVI/419
KÖNIG, H.: Kolorimetrie mittels Vakuumzelle und Kombinationsfilter	XVII/571
KÖNIG, H.: s. MAEDER und KÖNIG	XX/468
KÖNIG, H. (Bern): Orientierung über die Tabellen für Buchstabensymbole und Zeichen des Schweiz. Elektrotechnischen Vereins	XX/469
KÖNIG, H.: s. STADLIN, FURRER, WEBER und KÖNIG	XX/468

KÖNIG, H. und PERLSTAIN, A. (Eidg. Amt für Mass und Gewicht): Einfache Kristalldioden-Schaltungen für Präzisions-Messzwecke . . .	XXI/433
KÖNIG, H.: Ein neues Wörterbuch der Elektrotechnik	XXVI/255
KÜNDIG, W.: s. HEER, RÜETSCHI, GIMMI und KÜNDIG	XXVIII/336
KÜNDIG, W.: s. DEBRUNNER, P., HEER, E., KÜNDIG, W. und RÜETSCHI, R.	XXIX/235
KÜNDIG, W.: s. DEBRUNNER, P., HEER, E., KÜNDIG, W., RÜETSCHI, R. und LINDQUIST, T.	XXIX/432
KÜNDIG, W.: s. DEBRUNNER, P., HEER, E., KÜNDIG, W. und RÜETSCHI, R.	XXIX/463
KÜNDIG, W.: s. DEBRUNNER, P. und KÜNDIG, W.	XXX/261
KÜNDIG, W.: s. BERTHIER, DEBRUNNER, KÜNDIG und ZWAHLEN . . .	XXX/483

L

LABHART, H. und MEDICUS, H. (ETH. Zürich): Über den β -Zerfall des RaA und die Entstehung des Elementes 85	XVI/225
LABHART, H. und MEDICUS, H. (ETH. Zürich): Über den β -Zerfall des Radium A	XVI/392
LABHART, H.: s. BUSCH und LABHART	XIX/230, 417 und 463
LABHART, H.: Atomabstände in langgestreckten Farbstoffmolekülen .	XXX/248
LACROIX, R., RYTER, CH. et EXTERMANN, R. C.: Résonance et dispersion paramagnétique	XXIII/537
LACROIX, R.: s. RYTER, LACROIX et EXTERMANN	XXIII/539
LACROIX, R.: Sur la forme des courbes de résonance paramagnétique .	XXVII/283
LACROIX, ROGER: Théorie de la résonance paramagnétique de l'euporium et du gadolinium soumis à un champ cristallin cubique	XXX/374
LACROIX, R.: Effet d'un champ électrique cubique sur le niveau fondamental de l'ion Gd^{+++}	XXX/478
LAGARRIGUE, A.: s. ARMENTEROS, GREGORY, LAGARRIGUE, LEPRINCE-RINGUET, MÜLLER und PEYROU	XXVII/179
LAMBOSSY, P.: Sur la phase variable de fermeture de l'écoulement d'un liquide visqueux dans un tube horizontal raccordé à un réservoir .	XIX/266
LAMBOSSY, PAUL: Oscillations forcées d'un liquide incompressible et visqueux dans un tube rigide et horizontal. Calcul de la force de frottement	XXV/371
LANG, C.: s. HÄNNI, F., LANG, C., LOHRMANN, E., TEUCHER, M. und WINZELER, H.	XXIX/260
LEISI, H. J.: Prinzip eines magnetischen Doppelfeldbetaspektrographen hoher Auflösung	XXVIII/460
LEISI, H. J.: s. BRUNNER, GUHL, HALTER und LEISI	XXVIII/475
LEISI, H. J.: s. BRUNNER, J., HALTER, J. und LEISI, H. J.	XXIX/238
LEPRINCE-RINGUET, L.: s. ARMENTEROS, GREGORY, LAGARRIGUE, LEPRINCE-RINGUET, MÜLLER und PEYROU	XXVII/179
LERCH, P.: s. HAENNY, LERCH et ROCHAT	XXII/609
LERCH, P.: s. HAENNY et LERCH	XXIV/602
LERCH, P.: Mesure de l'activité des sources épaisses	XXVI/663
LEUENBERGER, F.: s. BALDINGER und LEUENBERGER	XXVIII/337
LEVI, FRITZ und PHILIPP, HOWARD J.: Untersuchungen über die Schallgeschwindigkeit in Kautschuk	XXI/233
LIENHARD, O.: s. HUBER, LIENHARD, SCHERRER und WÄFFLER . . .	XVI/ 33
LIENHARD, O.: s. HUBER, LIENHARD, SCHERRER und WÄFFLER . . .	XVI/228
LIENHARD, O.: s. HUBER, LIENHARD, SCHERRER und WÄFFLER . . .	XVI/431

	Bd.	Seite
LIENHARD, O.: s. HUBER, LIENHARD und WÄFFLER	XVI	226
LIENHARD, O.: s. HUBER, LIENHARD und WÄFFLER	XVI	431
LIENHARD, O.: s. HUBER, LIENHARD, SCHERRER und WÄFFLER	XVII	139
LIENHARD, O.: s. HUBER, LIENHARD und WÄFFLER	XVII	195
LIENHARD, O.: s. HUBER, LIENHARD und WÄFFLER	XVII	251
LIENHARD, O.: s. HUBER, LIENHARD, SCHERRER und WÄFFLER	XVIII	221
LIEPMANN, H. W.: Die Anwendung eines Satzes über die Nullstellen Stochastischer Funktionen auf Turbulenzmessungen	XXII	119
LINDQUIST, T.: s. DEBRUNNER, P., HEER, E., KÜNDIG, W., RÜETSCH, R. und LINDQUIST, T.	XXIX	432
LIST, R. und QUERVAIN DE, M.: Untersuchung über die Wirksamkeit eines elektrostatischen Filters gegenüber kleinsten Silberjodidteil- chen	XXIX	424
LOEBENSTEIN, A.: Die Ausmessung der Feinstruktur akustischer Reso- nanzen mit dem Hitzdrahtschallmesser	XVI	91
LOHRMANN, E., PEYROU, CH., TEUCHER, M. und WINZELER, H.: Kern- wechselwirkung von K ⁻ -Mesonen in Ruhe	XXVIII	346
LOHRMANN, E.: s. WINZELER, H., TEUCHER, M. und LOHRMANN, E.	XXIX	75
LOHRMANN, E.: s. HÄNNI, F., LANG, C., LOHRMANN, E., TEUCHER, M. und WINZELER, H.	XXIX	260
LOHRMANN, E.: Multiple Meson Production in the Cosmic Radiation	XXX	278
LÖLIGER, H.: s. JEFFRIES, LÖLIGER and STAUB	XXIV	643
LOEPFE, E.: s. GLÄTTLI, LOEPFE, STOLL und WIDMER	XXVII	182
LOEPFE, E.: s. GLÄTTLI, LOEPFE und STOLL	XXVII	184
LOEPFE, E.: s. GLÄTTLI, LOEPFE und STOLL	XXVIII	361
LOEPFE, E.: s. GLÄTTLI, LOEPFE und STOLL	XXVIII	364
LOEPFE, E.: s. GLÄTTLI, LOEPFE und STOLL	XXVIII	366
LOEPFE, E.: s. KNÖPFEL, H., LOEPFE, E. und STOLL, P.	XXIX	241
LOEPFE, E.: s. KNOEPFEL, LOEPFE und STOLL	XXX	521
LORRAIN, P.: Une nouvelle source d'électrons et son inversion comme source d'ions	XXI	497
LOTMAR, W. (Aarau): Zur Kristallisation des amorphen Antimons	XVIII	232
LOTMAR, W. (Aarau): Über die Kristallisation dünner Antimonschichten	XVIII	369
LOTMAR, W.: Die Kristallitgrösse dünner Antimonschichten	XIX	234
LOTMAR, W.: Zur Kristallitgrösse dünner Antimonschichten	XX	441
LÜDI, F.: Zur Theorie der geschlitzten Magnetfeldröhre	XVI	59
LÜDI, F.: III. Ultrakurzwelligengenerator mit Phasenfokussierung	XVI	136
LÜDI, F.: Zur Theorie der Richtstrahlung mit Parabolspiegeln	XVII	374
LÜDI, F.: Eigenfrequenzen des E-Typus eines kapazitätsbelasteten zy- lindrischen Hohlraumes	XVII	429
LÜDI, F. (Brown, Boveri & Co., Baden, Aargau): Über den Schroteffekt und die Empfangs-Empfindlichkeit bei Laufzeitröhren	XVIII	265
LÜDI, F. (Brown, Boveri & Cie., Baden): Zur Theorie des Magnetfeld- generators für Mikrowellen	XIX	3
LÜDI, F. (Brown, Boveri & Cie., Baden): Über den Schroteffekt und die Empfangsempfindlichkeit von Laufzeitröhren verschiedener Typen	XIX	355
LÜSCHER, E., RICAMO, R., SCHERRER, P. und ZÜNTI, W.: Über die Ener- gieabhängigkeit der Prozesse $S^{32}(n, p)$ P^{32} und $P^{31}(n, p)$ Si^{31}	XXIII	561
LÜSCHER, E.: Ein neuer Gitterspektrograph mit photoelektrischer Regi- strierung für das Schumanngebiet	XXVIII	492
LÜTHY, B.: s. BRUGGER, GERBER, LÜTHY und REMUND	XXVIII	331

LÜTHI, B.: Magnetische Widerstandsänderungen von Metallen in hohen Feldern	XXIX/217
LÜTHI, B.: s. BUSCH, KERN und LÜTHI	XXX/471
LUTTINGER, J. M. (ETH. Zürich) und KITTEL, C.: Eine Bemerkung zur Quantentheorie der ferromagnetischen Resonanz	XXI/480
LUTTINGER, J. M. (ETH. Zürich): On the Magnetic Moments of the Neutron and Proton	XXI/483
LUTTINGER, J. M.: s. JOST und LUTTINGER	XXII/391
LUTTINGER, J. M.: s. JOST und LUTTINGER	XXIII/201

M

MAEDER, D.: Untersuchungen an rasch veränderlichen Spektren . . .	XVI/503
MAEDER, D. (Zürich): Elektronenröhren-Spektrograph zur Messung von Ionisationskammerimpulsen	XX/139
MAEDER, D. (ETH. Zürich), HUBER, P. und STEBLER, A. (Basel): Zur photographischen Intensitätsbestimmung mit dem Impulsspektrographen	XX/230
MAEDER, D. (ETH. Zürich): Natürliche Unschärfe der Ladungsmessung mit Impulsverstärkern in Abhängigkeit von der Stosshäufigkeit . .	XXI/174
MAEDER, D.: s. MEDICUS, MAEDER und SCHNEIDER	XXII/603
MAEDER, D.: s. MEDICUS, MAEDER und SCHNEIDER	XXIV/ 72
MAEDER, D. und PREISWERK, P.: Untersuchung von γ -Spektren mit dem Scintillationsspektrographen	XXIV/625
MAEDER, D.: Ein asphärisches Objektiv grosser Lichtstärke für die Kathodenstrahl-Oszillographie	XXIII/476
MAEDER, D. und WINTERSTEIGER, V.: Die Linienform monochromatischer γ -Strahlungen im Szintillationsspektrographen	XXV/465
MAEDER, D., PREISWERK, P. und STEINEMANN, A.: Die Zerfallsreihe $Mn^{51}-Cr^{51}-V^{51}$ und der Spin der Mn-Isotope	XXV/461
MAEDER, D.: Ein stromsparendes Schaltungsprinzip für Breitbandverstärker	XXVI/443
MAEDER, D.: s. BRUNNER, HUBER, JOLY und MAEDER	XXVI/588
MAEDER, D.: s. HUBER, HALTER, JOLY, MAEDER und BRUNNER . . .	XXVI/591
MAEDER, D., MÜLLER, R. und WINTERSTEIGER, V.: Über die Linienform monochromatischer γ -Strahlungen im Szintillationsspektrum	XXVII/ 3
MAEDER, D., MARTIN, M., MÜLLER, R. und SCHNEIDER, H.: Inelastische Protonenstreuung am Kohlenstoff	XXVII/166
MAEDER, D. und STÄHELIN, P.: Die radioaktive Umwandlung des 1-min- Na^{25}	XXVII/168
MAEDER, D.: s. BRUNNER, HALTER, HUBER, JOLY und MAEDER . . .	XXVII/512
MAEDER, D.: s. BRUNNER, HALTER, HUBER, JOLY und MAEDER . . .	XXVII/572
MAEDER, D. und STÄHELIN, P.: Die komplexen Betaumwandlungen von Na^{25} und Al^{25}	XXVIII/193
MAEDER, D.: Impulsspektrographen mit logarithmischer Energieskala . .	XXVIII/356
MAEDER, D.: s. ERDÖS, JORDAN, MAEDER und STOLL	XXVIII/323
MAEDER, D.: s. MUÑOZ und MAEDER	XXVIII/359
MAEDER, D.: s. GERBER, MUÑOZ und MAEDER	XXVIII/478
MAEDER, D.: s. BEUSCH, W. und MAEDER, D.	XXIX/263
MAEDER, D.: Laufzeitketten mit Ferritspulen	XXIX/264
MAEDER, D. und MÜLLER, R.: Gamma-Spektrometer mit Antikoinzidenz-Abschirmung	XXIX/446

- MAEDER, D.: Ein dekadisches Impulzzählssystem mit Umlaufspeicherung in einer Verzögerungsleitung XXIX/459
- MAEDER, D.: s. BEUSCH, W., ERDÖS, P., MAEDER, D. und STOLL, P. XXX/268
- MAEDER, D.: Aufbau grosser Signale und Reflexionsunterdrückung in magnetostriktiven Speicherleitungen mittels Vielfachwandlern XXX/347
- MAEDER, F.: s. KÖNIG und MÄDER XVI/419
- MAEDER, F.: Universalmessgerät für spektrale und integrale Licht- und Farbmessungen XVIII/125
- MAEDER, F. und KÖNIG, H. (Bern, AMG.): Eine Methode zur Bestimmung von Reflexionszahlen mit Hilfe der Ulbricht'schen Kugel. XX/468
- MAEDER, RENÉ: Das Absorptionsspektrum von zweiatomarem Schwefel im Schumanngebiet. XXI/411
- MÄHLY, H. (ETH. Zürich): Eigenschwingungen dünner quadratischer Kristallplatten XVIII/248
- MÄHLY, H. (ETH. Zürich): Längsschwingungen dicker Stäbe. XIX/412
- MÄHLY, H. und TRÖSCH, A. (ETH. Zürich): Scherungsschwingungen quadratischer Platten XX/253
- MÄHLY, HANS J.: Grundlagen zur genäherten Berechnung elektromagnetischer Hohlraumschwingungen XXIII/864
- MAEHLY, H. J. und STÄHELIN, P.: Werte des Kernspins nach dem Schalenmodell XXV/624
- MAEHLY, HANS J.: Ein neues Variationsverfahren zur genäherten Berechnung der Eigenwerte hermitescher Operatoren XXV/547
- MAIER, A.: s. MEYER und MAIER XXVI/411
- MAIER, A.: s. MEYER und MAIER XXVII/ 57
- MAIER, A., MEYER, K. P. und HUBER, P.: Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes von Cd^{111} XXVIII/328
- MAIER, A. und MEYER, K. P.: Bestimmung der Halbwertszeit des ersten angeregten Zustandes von Cd^{111} XXX/611
- MAIKOFF, N.: s. KÄNZIG und MAIKOFF XXIV/329, 343
- MAILLARD, J.: s. BETTICHER, HARDUNG und MAILLARD XXVIII/306
- MANDROT, R. de: Les variations thermiques de la biréfringence du quartz dans la région de passage; le cristal élémentaire de silice XXII/579
- MANDROT, R. de: Mastérotésngtance du cobalt et température XXVI/563
- MANUS, C., BOREL, J. P. und MERCIER, R.: Description d'un analyseur spectral pour l'étude de l'effet de scintillation XXVII/497
- MANUS, C., BÉNÉ, G., EXTERMANN, R. et MERCIER, R.: Résonance magnétique nucléaire dans les champs très faibles. I. Un spectroscopie hertzien pour l'observation de la résonance entre 15 et 2 kc/s XXVIII/617
- MANUS, C.: s. BOREL, MANUS und MERCIER XXVIII/454
- MANUS, C.: s. CAGNAC, MANUS, BÉNÉ und EXTERMANN XXVIII/629
- MANUS, C. und BOREL, J. P.: Effet Overhauser XXIX/249
- MANUS, C.: s. BOREL und MANUS XXIX/253
- MANUS, C.: s. BOREL et MANUS XXX/254
- MARMIER, P., BLASER, J.-P., MEDITS, H. et PREISWERK, P. (E.P.F. Zurich): Mesures spectroscopiques des radiations X de radioéléments XXI/198
- MARMIER, P.: s. BOEHM, HUBER, MARMIER, PREISWERK und STEFFEN XXII/ 69
- MARMIER, P., BLASER, J. P., PREISWERK, P. et SCHERRER, P.: Mesures spectroscopiques des radiations X de radioéléments XXII/155
- MARMIER, P.: s. BLASER, BOEHM und MARMIER XXIII/623
- MARMIER, P.: s. BLASER, BOEHM, MARMIER et PEASLEE XXIV/ 3
- MARMIER, P.: s. BLASER, BOEHM, MARMIER und WÄFFLER XXIV/245

	Bd. Seite
MARMIER, P.: s. EGGENBERGER und MARMIER	XXIV/323
MARMIER, P.: s. BLASER, BOEHM, MARMIER und SCHERRER	XXIV/441
MARMIER, P.: s. BLASER, BOEHM, MARMIER et SCHERRER	XXIV/465
MARMIER, P.: s. BLASER, MARMIER und SEMPERT	XXV/442
MARMIER, P.: s. BOEHM, F., MARMIER und PREISWERK	XXV/599
MARTIN, E. B.: s. BRETSCHER und MARTIN	XXIII/ 15
MARTIN, M., SCHNEIDER, H. und SEMPERT, M.: Protonenstreuung an Kohlenstoff	XXVI/595
MARTIN, M.: s. MAEDER, MARTIN, MÜLLER und SCHNEIDER	XXVII/166
MARTIN, M.: s. SCHNEIDER, MARTIN, SEMPERT und SUTTER	XXVII/172
MARTIN, M.: s. SEMPERT, SCHNEIDER und MARTIN	XXVII/190
MARTIN, M.: s. SEMPERT, SCHNEIDER und MARTIN	XXVII/313
MARTIN, M.: s. VITTOZ, MARTIN et MERCIER	XXX/457
MARTIN, N.: s. SCHNEIDER, MARTIN, SEMPERT und SALADIN	XXVII/170
MATTOSSI, F. und NUDELMAN, S.: Elektrolumineszenz-Effekte in nicht- sinusförmigen Feldern.	XXVI/573
MATTHIAS, B.: Über den piezoelektrisch bedingten ΔE -Effekt der Sei- gnetteelektrika	XVI/99
MATTHIAS, B.: s. BANTLE, MATTHIAS und SCHERRER	XVI/209
MATTHIAS, B. und SCHERRER, P.: Kristall-Bandpassfilter	XVI/432
MATTHIAS, B.: s. BANTLE und MATTHIAS	XVIII/242
MATTHIAS, B.: s. BANTLE, MATTHIAS und SCHERRER	XVIII/389
MATTHIAS, B.: s. BÄRTSCHI, MATTHIAS, MERZ und SCHERRER	XVIII/238, 240
MATTHIAS, B. und MERZ, W. (ETH. Zürich): Einfluss von Fremdlonen auf seignetteelektrische Eigenschaften	XIX/227
MATTHIAS, B. und MERZ, W. (ETH. Zürich): Piezoelektrizität der Zucker-Natriumhalogenide.	XIX/229
MATTHIAS, B.: s. BLATTNER, MATTHIAS und MERZ	XIX/415
MATTHIAS, B.: s. BLATTNER, MATTHIAS und MERZ	XX/225
MATTHIAS, B.: s. BLATTNER, MATTHIAS, MERZ und SCHERRER	XX/245
MATTHIAS, B., MERZ, W. und SCHERRER, P.: Das seignetteelektrische Gitter vom KH_2PO_4 -Typus und das Verhalten der NH_4 -Rotations- umwandlung bei $(\text{NH}_4\text{Ti}) \text{H}_2\text{PO}_4$ -Mischkristallen	XX/273
MATTHIAS, BERND: Seignette-Elektrizität	XXIII/167
MAUDERLI, W. et JOYET, G.: Détermination d'un spectre de freinage pulsé par coïncidences triples	XXVI/412
MEDICUS, H.: s. LABHART und MEDICUS	XVI/225
MEDICUS, H.: s. LABHART und MEDICUS	XVI/392
MEDICUS: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK und SCHERRER	XVIII/252, 255, 256, 259, 51
MEDICUS, H.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK und SCHERRER	XIX/ 77
MEDICUS, H.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN	XIX/218, 219, 221 und 222
MEDICUS, H.: s. GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN	XIX/418
MEDICUS, H.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN	XX/153
MEDICUS, H.: s. FRAUENFELDER, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREIS- WERK, SCHERRER und STEFFEN	XX/238
MEDICUS, H.: s. GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK und STEFFEN	XX/240
MEDICUS, H.: s. HUBER, MEDICUS, PREISWERK und STEFFEN	XX/495

	Bd.	Seite
MEDICUS, H.: s. MARMIER, BLASER, MEDICUS und PREISWERK	XXI/	198
MEDICUS, H., MAEDER, D. und SCHNEIDER H.: Das Isomer des Technetiums	XXII/	99
MEDICUS, H., PREISWERK, P. und SCHERRER, P.: Untersuchungen über den radioaktiven Zerfall bei Isotopen des Technetiums	XXIII/	299
MEDICUS, H., MAEDER, D. und SCHNEIDER, H.: Der Zerfall des Mo ⁹⁹ und die Isomerie des Tc ⁹⁹	XXIV/	72
MEIER, FRANZ J.: Studie über die dynamische Linse	XVI/	277
MEIER, R.: s. KÄNZIG und MEYER	XXII/	685
MEIER, R., RICAMO, R., SCHERRER, P. und ZÜNTI, W.: Totale Wirkungsquerschnitte der Elemente N, Na, Al und Si für Neutronen von 1,9–3,8 MeV	XXVI/	451
MEIER, R. und RICAMO, R.: Winkelverteilung gestreuter Neutronen an Beryllium	XXVI/	430
MEIER, R. W., SCHERRER, P. und TRUMPY, G.: Elastische Streuung und Polarisationsseffekte von D-D-Neutronen an Kohlenstoff	XXVII/	577
MEIER, W. M.: s. BUSCH, KÄNZIG und MEIER	XXVI/	385
MEIER, W. M.: s. GRÄNICH, MEIER und PETTER	XXVII/	216
MEIER, W. M.: s. BARRER, B. M. und MEIER, W. M.	XXIX/	229
MEILI, ERNST: Über die Charakteristik der Townsend-Entladung und deren Beeinflussung durch Bestrahlen der Kathode	XVIII/	79
MEILI, E.: Steuerung von Glimmtrioden mit kleinsten Strömen	XXVI/	574
MELCHER, D.: Beitrag zur Struktur der Ozon-Huggins-Bande	XVIII/	72
MELCHER, D.: Die Struktur des Ozon-Moleküls	XX/	183
MERCIER, ANDRÉ (Bern): Sur la dynamique générale des corps déformables; élasticité et viscosité	XVI/	205
MERCIER, ANDRÉ: Analyse dimensionnelle et analyse géométrique ou algébrique; les caractères d'une grandeur physique	XVII/	242
MERCIER, A. (Bern): Zur Elektrizitätslehre II	XVIII/	451
MERCIER, ANDRÉ: Objection possible à une théorie de la lumière	XXIII/	863
MERCIER, A.: s. DESSAUER, MERCIER und SCHAFFHAUSER	XXV/	476
MERCIER, A.: s. WILKER und MERCIER	XXVI/	181
MERCIER, R. et Mme BANDERET, N. (Lausanne): Absorption des ultrasons par les solides	XXI/	220
MERCIER, R.: Les ondes mécaniques dans les milieux élastiques, visqueux et plastiques et dans les milieux piézoélectriques	XXII/	405
MERCIER, R. et PETERMANN, L.: Sur la formation des images, selon la théorie ondulatoire	XXIII/	488
MERCIER, R.: Contribution à l'étude des ondes superficielles et interfaciales	XXVI/	317
MERCIER, R.: s. MANUS, BOREL und MERCIER	XXVII/	497
MERCIER, R.: s. BOREL, MANUS und MERCIER	XXVIII/	454
MERCIER, R.: s. MANUS, BÉNÉ, EXTERMANN und MERCIER	XXVIII/	617
MERCIER, R.: s. VITTOZ, MARTIN und MERCIER	XXX/	457
MERMOD, R.: Etude des oscillations piézoélectriques du quartz par la diffraction des rayons X	XXVIII/	543
MERZ, W.: s. BÄRTSCHI, MATTHIAS, MERZ und SCHERRER	XVIII/	238, 240
MERZ, W.: s. MATTHIAS und MERZ	XIX/	227 und 229
MERZ, W.: s. BLATTNER, MATTHIAS und MERZ	XIX/	415
MERZ, W.: s. BLATTNER, MATTHIAS und MERZ	XX/	225
MERZ, W.: s. BLATTNER, MATTHIAS, MERZ und SCHERRER	XX/	245
MERZ, W.: s. MATTHIAS, MERZ und SCHERRER	XX/	273

	Bd.	Seite
MERZ, W.: s. BLATTNER, KÄNZIG, MERZ und SUTTER	XXI	207
MERZ, W.: s. BLATTNER und MERZ	XXI	210
MERZ, W.: s. BUSCH, FLURY und MERZ	XXI	212
MERZ, W.: s. BLATTNER, GRÄNICH, KÄNZIG und MERZ	XXI	341
MERZ, W.: s. BLATTNER, KÄNZIG und MERZ	XXII	35
MERZ, WALTER J.: Schwärzung von ZnS und CdS-Einkristallen durch Licht	XXX	244
MERZBACHER, E.: Nuclear Shell Model and Pseudoscalar Potential . .	XXX	513
METZGER, F.: Die Bestimmung des Molekulargewichts frei verdampfen- der Teilchen	XVI	323
METZGER, F. und MIESCHER, E. (Basel): Molekularzustände bei der freien Verdampfung	XVI	205
METZGER, F.: s. HUBER und METZGER	XIX	200
METZGER, F.: s. HUBER, ALDER, BALDINGER und METZGER	XIX	207
METZGER, F.: s. ALDER, BALDINGER, HUBER und METZGER	XX	73
METZGER, F.: s. ALDER, HUBER und METZGER	XX	234
METZGER, F., HUBER, P. und Alder, F. (Basel): Untersuchung der (n, α)- Reaktion an Chlor mit Hilfe einer heizbaren Ionisationskammer . .	XX	236
METZGER, F., ALDER, F. und HUBER, P.: Untersuchung der n-p-Reak- tion an Phosphor	XXI	278
MEYER, H.: Die isotonen Verschiebungen im Spektrum des Argons . .	XXVI	811
MEYER, K. P.: Der Multiplier als Zähler für Elementarpartikel . . .	XIX	211
MEYER, K. P., HUBER, P. und BALDINGER, E. (Universität Basel): Koinzidenz-Messungen an Licht- und γ -Quanten mit Multipliern . .	XXI	188
MEYER, K. P., BALDINGER, E., HAHN, B. und HUBER, P.: Koinzidenz- anordnung für Scintillationszähler	XXII	420
MEYER, K. P., BALDINGER, E. und HUBER, P.: Koinzidenz-Anordnung mit einem Auflösungsvermögen bis zu $2 \cdot 10^{-9}$ sec unter Verwendung von Multipliern als Zähler	XXIII	121
MEYER, K. P., BALDINGER, E. und HUBER, P.: Über den kurzlebigen metastabilen Zustand von Hg^{108} , untersucht mit verzögerten Koin- zidenzen	XXIII	517
MEYER, K. P.: s. MAIER, A. und MEYER, K. P.	XXX	611
MEYER, K. P. und MAIER, A.: Nachleuchten organischer Scintillatoren	XXVI	411
MEYER, K. P. und MAIER, A.: Nachimpulse in Scintillationszählern . .	XXVII	57
MEYER, K. P.: s. BALDINGER, HUBER, MEYER und WÜRGER	XXVII	150
MEYER, K. P.: s. HUBER, MEYER und WÜRGER	XXVIII	326
MEYER, K. P.: s. MAIER, MEYER und HUBER	XXVIII	328
MEYER, K. P., SCHMID, P. und HUBER, P.: Quellstärke-Messungen radioaktiver Präparate mit Hilfe der Koinzidenzmethode	XXIX	241
MEYER, K. P.: s. WÜRGER, E. und HUBER, P.	XXX	157
MIESCHER, E.: s. METZGER und MIESCHER	XVI	205
MIESCHER, E.: Prof. Dr. MAX WEHRLI. 30. Juni 1896 bis 31. Aug. 1944	XVII	477
MIESCHER, E. und TSCHUDIN, K. (Basel): Verdampfungsgeschwindig- keit von Eis	XVIII	456
MIESCHER, E.: s. BACHER und MIESCHER	XX	245
MIESCHER, E.: s. CHRÉTIEN und MIESCHER	XXII	588
MIESCHER, E.: s. BAER und MIESCHER	XXIV	331
MIESCHER, E.: s. BAER und MIESCHER	XXVI	91
MIESCHER, E.: Rotationsanalyse der NO^+ -Banden	XXIX	135
MIESCHER, E.: Rotationsanalyse der β' -Banden ($B' \ ^2\Delta - X^2\Pi$) des NO- Moleküls	XXIX	401

	Bd.	Seite
MINDER, W.: Strahlenmessung mit chemischen Mitteln	XXVI	407
MONTMOLLIN, G. DE: s. HAMOUDA und DE MONTMOLLIN	XXV	107
MOOS, W. und HARDUNG, V. (Fribourg): Über die Einwirkung von lang- samen Kathodenstrahlen auf einzellige Lebewesen	XXI	204
MOOSER, E. und PEARSON, W. B.: Über eine Beziehung zwischen Halb- leiterstrukturen und Atomeigenschaften	XXX	222
MOOSER, E.: s. BUSCH und MOOSER	XXIV	329
MOOSER, E.: s. BUSCH und MOOSER	XXVI	386
MOOSER, E.: s. BUSCH und MOOSER	XXVI	387
MOOSER, E.: s. BUSCH und MOOSER	XXVI	611
MOOSER, E.: s. BUSCH, G., MOOSER, E. und PEARSON, W. B.	XXIX	192
MOOSER, E.: s. JUNOD, P., MOOSER, E. und SCHADE, H.	XXIX	193
MOOSER, E.: s. JUNOD, P. und MOOSER, E.	XXIX	194
MOPPERT, K. F.: s. GRÜN und MOPPERT	XXVII	417
MCKERJI, A. und PREISWERK, P.: Die radioaktiven Gallium-Isotope mit den Massenzahlen 66 und 68	XXIII	516
MUKERJI, A. und PREISWERK, P.: Investigations on the odd-odd isotopes Ga^{64} , Ga^{66} , Ga^{68} and the odd-even isotope Ga^{67}	XXV	387
MÜLLER, A.: s. BIBER, HUBER und MÜLLER	XXVI	602
MÜLLER, A.: s. BIBER, HUBER und MÜLLER	XXVIII	503
MÜLLER, F.: s. ARMENTEROS, GREGORY, LAGARRIGUE, LEPRINCE-RIN- GUET, MÜLLER und PEYROU	XXVII	179
MÜLLER, J.: s. BUMILLER, F., MÜLLER, J. und STAUB, H. H.	XXIX	234
MÜLLER, J.: s. BUSCH, G. und MÜLLER, J.	XXX	230
MÜLLER, K. A.: s. ARNOLD, BUSCH und MÜLLER	XXVI	392
MÜLLER, K. A. und WIELAND, J.: Apparatur zur Messung des Hall-Effek- tes und der magnetischen Widerstandsänderung mit Wechselstrom	XXVII	690
MÜLLER, K. A.: Paramagnetische Resonanz von Mn^{2+} im kubischen ZnS bei tiefen Temperaturen.	XXVIII	450
MÜLLER, K. A.: s. BUSCH und MÜLLER	XXVIII	319
MÜLLER, K. A.: s. KNEUBÜHL und MÜLLER	XXVIII	448
MÜLLER, K. A.: s. FISCHER, T. und MÜLLER, K. A.	XXX	223
MÜLLER, K. A.: s. GRÄNICH, HÜBNER und MÜLLER	XXX	480
MÜLLER, R.: s. MAEDER, MÜLLER und WINTERSTEIGER	XXVII	3
MÜLLER, R.: s. MAEDER, MARTIN, MÜLLER und SCHNEIDER	XXVII	166
MÜLLER, R.: s. MAEDER, D. und MÜLLER, R.	XXIX	446
MÜLLER-STROBEL, J. und PATRY, J.: Die gerade Empfangsantenne	XVII	127
MÜLLER-STROBEL, JOSEF und PATRY, JEAN: Die Rahmenantenne als Empfangsantenne	XVII	159
MÜLLER-STROBEL, JOSEF und PATRY, JEAN: Berechnung von Hilfs- funktionen für gerade Empfangsantennen beliebiger Höhe	XVII	455
MÜLLER, W.: Terme hoher Multiplizität in Molekülspektren	XVI	3
MUÑOZ, M. G. und MAEDER, D.: Eichung von Szintillationsspektro- metern mit den γ -Strahlen von Radium und von Mn^{56}	XXVIII	359
MUÑOZ, M. G.: s. GERBER, MUÑOZ und MAEDER	XXVIII	478

N

NABHOLZ, H., STOLL, P. und WÄFFLER, H.: Die Richtungsverteilung der im Prozess $\text{Li}^7(p, \gamma) \text{Be}^8$ emittierten Gammastrahlung und die Anregungszustände von Be^8	XXIII	858
NABHOLZ, H., STOLL, P. und WÄFFLER, H.: Die Energie und Winkel- verteilung der Lithium- γ -Strahlung	XXV	153

NABHOLZ, H., STOLL, P. und WÄFFLER, H.: (γ, α)-Prozesse an Li^3 , O_8^{16} , Br_{35}^{79} und Br_{35}^{81}	XXV/701
NAJAR, M.: s. HAENNY, NAJAR et GAILLOUD	XXII/611
NEWBURGH, R.: s. WIELAND und NEWBURGH	XXII/590
NEWBURGH, R.: s. WIELAND und NEWBURGH	XXV/ 87
NICOLET, M.: s. BALDINGER, E., CZAJA, W. und NICOLET, M.	XXIX/428
NIKITINE, S.: s. BÖMMEL und NIKITINE	XVIII/234
NIKITINE, S.: Sur le calcul du dichroïsme moléculaire	XXII/595
NIKITINE, S.: Spectres d'excitons dans les cristaux	XXVIII/307
NOVEY, T. B.: s. ALBERS, HEER, GIMMI und NOVEY	XXVI/599
NOVEY, T. B.: s. ALDER, ALBERS, HEER und NOVEY	XXVI/761
NOVEY, T. B.: s. ALBERS, HEER, NOVEY, RÜETSCHI und SCHERRER	XXVI/425
NOVEY, T. B.: s. ALBERS, HEER, NOVEY und SCHERRER	XXVII/547
NUDELMAN, S.: s. MATOSI und NUDELMAN	XXVI/573

O

OGG, RICHARD A.: High Resolution Proton Magnetic Resonance in Water and the Concept of Hydrogen Bonding	XXX/ 89
OGG, RICHARD A. und DIEHL, P.: High Resolution Proton Magnetic Resonance Spectra and the Concept of Hydrogen Bonding	XXX/251
OLLENDORFF, FRANZ: Über die Bildung des Strichfokus in Röntgenröhren	XXI/ 3
OLSEN, J. L.: s. CORNISH and OLSEN	XXVI/369
OLSEN, J. L.: Liquid Helium cooled Coils for making intense transient magnetic fields	XXVI/798
OLSEN, J. L.: s. GRASSMANN und OLSEN	XXVIII/ 24
OLSEN, J. L.: Bemerkungen über Druckeffekte in Supraleitern	XXIX/427
OLSEN, J. L. und ROHRER, H.: The Volume Change at the Superconducting Transition	XXX/ 49
OESCHGER, H.: s. HOUTERMANS und OESCHGER	XXVIII/464
OESER, J.: s. BRUN, OESER, STAUB und TELSCHOW	XXVII/173
OESER, J.: Systematik der Kerne mit Hilfe des Neutronenüberschusses	XXVII/174
OESER, J.: s. BRUN, E., OESER, J. und STAUB, H. H.	XXX/267

P

PATRY, J.: Instabilité d'une rangée de tourbillons le long d'une paroi	XVI/ 83
PATRY, JEAN: s. MÜLLER-STROBEL und PATRY	XVII/127
PATRY, JEAN: s. MÜLLER-STROBEL und PATRY	XVII/159
PATRY, JEAN: s. MÜLLER-STROBEL und PATRY	XVII/455
PATRY, J. (Albiswerk-Zürich-AG.): Sur la théorie des antennes de radio - Comparaison avec l'expérience	XIX/244
PATRY, J. (Albiswerk-Zürich-AG.): Sur l'impédance de radiation d'un dipole électromagnétique	XX/455
PAUL, H. und WARHANEK, H.: Zum Zerfallsschema des AcX (Ra^{223})	XXX/272
PAULI, W. (ETH. Zürich): Diracs Feldquantisierung und Emission von Photonen kleiner Frequenz	XIX/234
PEARSON, W. B.: s. BUSCH, G., MOOSER, E. und PEARSON, W. B.	XXIX/192
PEARSON, W. B.: s. MOOSER, E. und PEARSON, W. B.	XXX/222
PEASLEE, D. C.: Second order current corrections for boson fields	XXIII/490

PEASLEE, D. C.: Absolute Selection Rules for Meson Decay	XXIII/845
PEASLEE, D. C.: s. BLASER, BOEHM, MARMIER et PEASLEE	XXIV/ 3
PEASLEE, D. C.: Erratum: Absolute Selection Rules for Meson Decay	XXIV/298
PERAKIS, N.: Essai de contrôle expérimental de l'hypothèse de J. W. Mitchell sur la formation de l'image latente photographique	XXVI/258
PERDRISAT, CH.: s. BRUNNER, J., HALTER, J. und PERDRISAT, CH.	XXX/269
PERLSTAIN, A.: s. KÖNIG und PERLSTAIN	XXI/433
PERRIER, A.: Interprétation et liaison des effets électriques de déformation d'alimentation	XVII/553
PERRIER, A. et AZAD, A. A.: Les lois expérimentales du nouvel effet mécano-thermoélectrique transversal	XVII/463
PERRIER, ALBERT (Lausanne): Magnétogalvanisme, rotations de moments et translations de parois de domaines cristallins élémentaires	XVIII/451
PERRIER, ALBERT (Lausanne): Elasticité et ferromagnétisme inapparent	XIX/226
PERRIER, ALBERT (Lausanne): Sur la détermination et la mesure de magnéto-galvanisme transversal	XIX/410
PERRIER, ALBERT (Lausanne): Aperçu sur l'activité de l'Union internationale et du Comité suisse de Physique	XXI/221
PERRIER, ALBERT: Interprétation thermoélectrique du magnétogalvanisme	XXII/583
PERRIER, ALBERT L.: Méthode nouvelle permettant la mesure des effets Hall en série et en parallèle	XXIV/637
PERRIER, ALBERT: Mesures magnétogalvaniques et champs radiaux	XXV/469
PERRIER, ALBERT: Principes expérimentaux pour intensifier les effets magnétothermoélectriques transversaux	XXV/472
PERRIER, A. L.: Sur la liaison entre les effets magnétogalvaniques transversaux et la résistivité	XXV/615
PERRIER, A.: Rectification	XXV/500
PERRIER, A.: Magnétorésistance et liaisons directionnelles de l'aimantation spontanée	XXVI/565
PERRIER, A. et BLUMER, O.: Limite supérieure de l'effet Nernst-v. Ettingshausen et du pouvoir thermoélectrique intrinsèque du plomb	XXVI/567
PERRIER, A.: Théorie du 2 ^e approximation de la magnéto-résistance du cobalt microcristallin	XXVI/387
PERRIER, A. L.: A propos de la non-identité du champ et de l'induction dans le vide	XXVI/569
PERRIER, A.: La méthode série-parallèle pour élever l'intensité de l'effet Hall dans des conducteurs étroits	XXVII/207
PERRIER, A.: s. GAILLE et PERRIER	XXVII/506
PERRIER, A. L.: Sur l'importance de l'origine des modes de description des effets magnétogalvaniques	XXVIII/312
PERRIER, A. L.: Principe d'une méthode de mesure directe de l'aimantation normale à des lames ferromagnétiques minces	XXVIII/316
PERRIER, A. L.: Autocourants et forces électromotrices; de l'interchangeabilité de ces notions	XXVIII/481
PERRIER, A.: Transformations chaleur-énergie électrique par conduction anisotrope	XXIX/206
PERRIER, A.: Sur l'interdépendance et l'indépendance du magnétogalvanisme et de la magnétothermoélectricité	XXIX/419
PERUCCA, E. et DEMICHELIS, F.: Etendue de système international de mesure	XXVI/329
PETER, M.: s. ANLIKER, KÄNZIG und PETER	XXV/474

	Bd.	Seite
PETER, M.: s. JACCARD, KÄNZIG und PETER	XXVI	521
PETERMANN, A.: s. STUECKELBERG and PETERMANN	XXIV	317
PETERMANN, A.: Une série divergente en représentation intermédiaire	XXVI	731
PETERMANN, A.: Renormalisation dans les séries divergentes	XXVI	291
PETERMANN, A.: s. WANDERS und PETERMANN	XXVI	415
PETERMANN, A.: s. STUECKELBERG et PETERMANN	XXVI	499
PETERMANN, A.: Différences de masse	XXVII	441
PETERMANN, A.: Fourth order magnetic moment of the electron	XXX	407
PETERMANN, L.: s. MERCIER et PETERMANN	XXIII	488
PETERMANN, L.: Utilisation des matières phosphorescentes pour la dé- tection d'ultrasons	XXIV	596
PETERS, B.: s. BRADT, KAPLON und PETERS	XXIII	24
PETTER, W.: s. GRÄNICH, MEIER und PETTER	XXVII	216
PETTER, W.: s. ABOAV, GRÄNICH und PETTER	XXVIII	299
PETTER, W.: s. HERLACH, ABOAV und GRÄNICH	XXX	252
PEYROU, CH.: s. ARMENTEROS, GREGORY, LAGARRIGUE, LEPRINCE- RINGUET, MÜLLER und PEYROU	XXVII	179
PEYROU, CH.: s. LOHRMANN, PEYROU, TEUCHER und WINZELER	XXVIII	346
PHILIPP, H. J.: s. LEVI und PHILIPP	XXI	233
PICCARD, A.: L'Audition d'un Concert et d'un Vrombissement lointain et le Scintillement des Etoiles	XVI	425
PICCARD, A. (Aluminium-Industrie AG., Chippis): Apparat zur auto- matischen Thermoanalyse	XVIII	449, 460
PICCARD, A.: Absorption des Bulles d'Air par l'Eau	XXVIII	307
PIRENNE, JEAN: La méthode des perturbations en théorie des champs quantifiés et la construction de la matrice S de Heisenberg	XXI	226
PIRENNE, JEAN: Sur la théorie des diélectriques d'Onsager et la polari- sation spontanée des cristaux	XXII	479
PIRON, C.: s. INAGAKI, WANDERS und PIRON	XXVII	71
PIROUÉ, P. A.: s. WANNIER, G. H. und PIROUÉ, P. A.	XXIX	221
PLANTA, C. VON und HUBER, P.: Bestimmung der Quellstärke einer Be- Photo- und einer Ra-Be-Neutronenquelle	XXIX	375
POCHON, M.: s. JORDAN, P. et POCHON, M.	XXX	33
POPPELBAUM, W.: Redresseur stabilisé à potentiomètre électronique	XXII	407
POPPELBAUM, W.: Circuit antiroule pour les alimentations tous cou- rants	XXIII	866
POPPELBAUM, W. J.: La mesure statique et dynamique des forces élec- tromotrices	XXVI	489
POPPELBAUM, W. J.: Comparaison directe de l'effet Hall et de l'effet Corbino	XXVII	355
PREISWERK, P.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK und SCHERRER	XVIII	252, 255, 256, 259, 351
PREISWERK, P.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK und SCHERRER	XIX	77
PREISWERK, P.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN	XIX	218, 219, 221, 222
PREISWERK, P.: s. GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN	XIX	418
PREISWERK, P.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN	XX	153
PREISWERK, P.: s. FRAUENFELDER, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREIS- WERK, SCHERRER und STEFFEN	XX	238

PREISWERK, P.: s. GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK und STEFFEN	XX/240
PREISWERK, P.: s. HUBER, MEDICUS, PREISWERK und STEFFEN	XX/495
PREISWERK, P.: s. FRAUENFELDER, HUBER, PREISWERK und STEFFEN	XXI/197
PREISWERK, P.: s. MARMIER, BLASER, MEDICUS und PREISWERK	XXI/198
PREISWERK, P.: s. BOEHM, HUBER, MARMIER, PREISWERK und STEFFEN	XXII/69
PREISWERK, P.: s. MARMIER, BLASER, PREISWERK und SCHERRER	XXII/155
PREISWERK, P.: s. BOEHM und PREISWERK	XXII/331
PREISWERK, PETER: Über die tiefsten Anregungszustände der Atomkerne	XXII/372
PREISWERK, PETER: Rotationsspektren der Atomkerne	XXIII/7
PREISWERK, PETER: s. MEDICUS, PREISWERK und SCHERRER	XXIII/299
PREISWERK, P.: s. MUKERJI und PREISWERK	XXIII/516
PREISWERK, P. und STÄHELIN, P.: Termschemata einiger Niobisotope	XXIV/300
PREISWERK, P.: s. STÄHELIN und PREISWERK	XXIV/623
PREISWERK, P.: s. MAEDER und PREISWERK	XXIV/625
PREISWERK, PETER: s. MUKERJI und PREISWERK	XXV/387
PREISWERK, P.: s. MAEDER, PREISWERK und STEINEMANN	XXV/461
PREISWERK, P.: s. BOEHM, MARMIER und PREISWERK	XXV/599
PREUSS, L. G.: s. BAS, E. B., PREUSS, L. G. und EPPRECHT, W.	XXIX/231
PRIMAS, H.: Ein Kernresonanzspektrograph mit hoher Auflösung. Teil I: Theorie der Liniendeformationen in der hochauflösenden Kernresonanzspektroskopie	XXX/297
PRIMAS, H. und GÜNTARD, HS. H.: Ein Kernresonanzspektrograph mit hoher Auflösung. Teil II: Beschreibung der Apparatur	XXX/315
PRIMAS, H. und GÜNTARD, HS. H.: Herstellung sehr homogener axial-symmetrischer Magnetfelder	XXX/331
PRINS, J. DE: s. BONANOMI, J., PRINS, J. DE, HERRMANN, J. et KARTASCHOFF, P.	XXX/288
PRINS, J. DE: s. BONANOMI, J., PRINS, J. DE, HERRMANN, J. und KARTASCHOFF, P.	XXX/290
PRINS, J. DE: s. BONANOMI, PRINS, DE, HERRMANN et KARTASCHOFF	XXX/492
PROCTOR, W. G.: s. HUBER, BALDINGER und PROCTOR	XXIV/302
PROCTOR, W. G.: s. BALDINGER, HUBER und PROCTOR	XXV/142
PRUPPACHER, HANS R. und SÄNGER, RAYMOND: Mechanismus der Vereisung unterkühlter Wassertropfen durch disperse Keimsubstanzen	XXVIII/448

Q

QUERVAIN, M. DE und ZWICKER, B. (ETH, Zürich): Beobachtungen über elektrische Elementarbezirke an Seignettelektrika	XVI/216
QUERVAIN, M. DE: Röntgenometrische Untersuchungen an Kaliumphosphat bei tiefen Temperaturen	XVII/509
QUERVAIN, M. DE: s. LIST, R. und QUERVAIN, M. DE	XXIX/424

R

RAYSKI, JERZY: s. JOST und RAYSKI	XXII/457
RAYSKI, J. and RZEWUSKI, J.: On a system of fields free of divergences of the mass-renormalization Type	XXIII/287
REMUND, A. E. und RICAMO, R.: Direkte Messungen der Winkelverteilung gestreuter Neutronen an C ¹²	XXV/447

REMUND, A. E.: s. BRUGGER, GERBER, LÜTHY und REMUND	XXVIII/331
REMUND, A. E.: Differentieller Wirkungsquerschnitt und Polarisation elastisch gestreuter schneller Neutronen	XXIX/255
REMUND, A. E.: Winkelverteilung und Polarisation gestreuter Neu- tronen von 3,3 MeV an Kupfer, Tantal, Blei und Wismut	XXIX/545
REULOS, R.: Interactions électromagnétiques et couples de radiation	XXVII/491
REVERDIN, D.: Les tubes à propagation d'onde	XXVI/446
RICAMO, R.: s. BALDINGER, HUBER, RICAMO und ZÜNTI	XXIII/503
RICAMO, R., ZÜNTI, W., BALDINGER, E. und HUBER, P.: Streuversuche mit schnellen Neutronen an Kohlenstoff und Sauerstoff	XXIII/508
RICAMO, R.: s. LÜSCHER, RICAMO, SCHERRER und ZÜNTI	XXIII/561
RICAMO, R. und ZÜNTI, W.: Totale Wirkungsquerschnitte für Be, C, N und Na für schnelle Neutronen von 2 bis 3,7 MeV	XXIV/302
RICAMO, R. und ZÜNTI, W.: Totale Wirkungsquerschnitte der Elemente Be, C und O für Neutronen im Energiebereich von 1,9 bis 3,8 MeV	XXIV/419
RICAMO, R.: s. REMUND und RICAMO	XXV/447
RICAMO, R.: Polarisation der (d,d)-Neutronen und Spinbahnkopplung in C^{12}	XXVI/423
RICAMO, R.: s. MEIER und RICAMO	XXVI/430
RICAMO, R.: s. MEIER, RICAMO, SCHERRER und ZÜNTI	XXVI/451
RINDERER, L.: s. GRASSMANN und RINDERER	XXVII/309
RINDERER, L.: Über den Zwischenzustand stromdurchflossener Supra- leiter	XXVIII/453
RINDERER, L.: Über den Zwischenzustand stromdurchflossener Supra- leiter	XXIX/339
RISKALLA, R. et ROSSEL, J.: Liaisons moléculaires et freinage des parti- cules α dans les gaz	XXX/488
RIVIER, D.: s. STÜCKELBERG et RIVIER	XIX/240
RIVIER, D.: Une méthode d'élimination des infinités en théorie des champs quantifiés. Application au moment magnétique du neutron	XXII/265
RIVIER, D.: s. STÜCKELBERG et RIVIER	XXIII/215
RIVIER, D.: Note sur le lien entre spin et statistique dans la théorie des particules élémentaires	XXVI/300
RIVIER, D.: Remarque sur la variation thermique de la constante extra- ordinaire de Hall des ferromagnétiques	XXIX/203
RIVIER, D.: Effets Hall et Righi-Leduc dans les ferromagnétiques	XXX/474
ROCARD, J. M.: Résonance magnétique nucléaire dans les champs très faibles. Effets de la modulation basse fréquence	XXIX/442
ROCHAT, O.: s. HAENNY et ROCHAT	XXI/186
ROCHAT, O.: s. HAENNY, LERCH et ROCHAT	XXII/609
ROCHAT, O. und STOLL, P.: Kernphotospaltung am B^{11} und B^{10}	XXV/451
ROGERS, E. H.: s. STAUB und ROGERS	XXIII/ 63
ROGGEN, F.: s. GIBERT, ROGGEN und ROSSEL	XVI/435
ROGGEN, F.: s. GIBERT, ROGGEN und ROSSEL	XVII/ 97
ROHRER, H.: Längenänderungen bei Zerstörung der Supraleitung	XXIX/215
ROHRER, H.: Die Volumenänderung von Thallium und Tantal bei Zer- störung der Supraleitung	XXIX/426
ROHRER, H.: s. OLSEN, J. L. und ROHRER, H.	XXX/ 49
ROHRICH, F.: s. JAUCH und ROHRICH	XXVII/613
ROSE, A.: Form and Thickness of Trap-Dominated Space-Charges Layers	XXIX/199
ROSE, A.: s. GERRITSEN, H. J., RUPPEL, W. und ROSE, A.	XXX/235
ROSE, A.: s. RUPPEL, W., ROSE, A. und GERRITSEN, H. J.	XXX/238

	Bd.	Seite
ROSE, A.: Maximum Performance of Photoconductors	XXX	242
ROSE, A.: s. GERRITSEN, RUPPEL and ROSE	XXX	504
ROSE, A.: s. RUPPEL, GERRITSEN and ROSE	XXX	495
ROSSEL, J.: s. GIBERT, ROGGEN und ROSSEL	XVI	435
ROSSEL, J.: s. GIBERT, ROGGEN und ROSSEL	XVII	97
ROSSEL, J.: s. GIBERT und ROSSEL	XVIII	343
ROSSEL, J.: s. GIBERT et ROSSEL	XIX	307
ROSSEL, J. (ETH. Zürich): Etude des forces intermoléculaires par diffusion des neutrons thermiques	XIX	421
ROSSEL, J.: s. GIBERT, KELLER et ROSSEL	XIX	493
ROSSEL, J.: Etudes des forces intermoléculaires par diffusion des neutrons lents. Application à N_2 , H_2O et KH_2PO_4	XX	105
ROSSEL, J.: s. DICK, FALK-VAIRANT et ROSSEL	XX	234
ROSSEL, J.: s. DICK, FALK-VAIRANT et ROSSEL	XX	357
ROSSEL, J.: s. BLEULER et ROSSEL	XX	445
ROSSEL, J.: s. BLEULER et ROSSEL	XX	467
ROSSEL, J.: s. HESS und ROSSEL	XXIII	484
ROSSEL, J.: s. HÄNNI et ROSSEL	XXIII	513
ROSSEL, J.: s. ESS et ROSSEL	XXIV	247
ROSSEL, J.: s. BONANOMI et ROSSEL	XXIV	310
ROSSEL, J.: s. HÄNNI und ROSSEL	XXV	521
ROSSEL, J.: s. BONANOMI und ROSSEL	XXV	725
ROSSEL, J.: s. HAHN und ROSSEL	XXVI	271
ROSSEL, J.: s. HAHN und ROSSEL	XXVI	803
ROSSEL, J.: s. BERTHET und ROSSEL	XXVII	159
ROSSEL, J.: s. ALLEMAND und ROSSEL	XXVII	212
ROSSEL, J.: s. ALLEMAND und ROSSEL	XXVII	519
ROSSEL, J.: s. BERTHET und ROSSEL	XXVIII	265
ROSSEL, J.: s. ZANGGER und ROSSEL	XXVIII	349
ROSSEL, J.: s. CHOLLET und ROSSEL	XXVIII	466
ROSSEL, J.: s. ZANGGER, CL. und ROSSEL, J.	XXIX	507
ROSSEL, J.: s. ENZ et ROSSEL	XXX	492
ROSSEL, J.: s. RISKALLA et ROSSEL	XXX	488
ROSSEL, J.: s. JEANNET, ROSSEL et VAUCHER	XXX	484
ROSSELET, PH.: s. WEILL, R., GAILLOUD, M. und ROSSELET, PH.	XXIX	437
ROSSELET, PH.: s. WEILL, R., GAILLOUD, M. et ROSSELET, PH.	XXX	278
ROSSELET, PH.: s. GAILLOUD, M., WEILL, R. et ROSSELET, PH.	XXX	280
ROSSELET, PH.: s. WEILL, JOSEPH, GAILLOUD et ROSSELET	XXX	491
ROUX, DOMINIQUE: s. BEELER, ROLAND	XXX	216
RUBIN, R. und WALTER, M.: Die Anregungsfunktion der Reaktion $Li^7(\gamma, p) He^6$	XXVII	163
RUBIN, R.: s. HEINRICH und RUBIN	XXVIII	185
RUEDENBERG, KLAUS: Zur Theorie der starken Kopplung zwischen Nucleonen und pseudovektoriellen Mesonen	XXIV	89
RÜETSCHI, R.: s. HUBER, RÜETSCHI und SCHERRER	XXII	375
RÜETSCHI, R.: s. ALBERS, HEER, NOVEY, RÜETSCHI und SCHERRER	XXVI	425
RÜETSCHI, R.: s. HEER, RÜETSCHI, GIMMI und KÜNDIG	XXVIII	336
RÜETSCHI, R.: s. DEBRUNNER, HEER und RÜETSCHI	XXVIII	473
RÜETSCHI, R.: s. HEER und RÜETSCHI	XXVIII	525
RÜETSCHI, R.: s. DEBRUNNER, P., HEER, E., KÜNDIG, W. und RÜETSCHI, R.	XXIX	235

RÜETSCHI, R.: s. DEBRUNNER, P., HEER, E., KÜNDIG, W., RÜETSCHI, R. und LINDQUIST, T.	XXIX/432
RÜETSCHI, R.: s. DEBRUNNER, P., HEER, E., KÜNDIG, W. und RÜETSCHI, R.	XXIX/463
RUPPEL, W., ROSE, A. und GERRITSEN, H. J.: Versuch einer chemischen Deutung der Energieniveaux in Festkörpern	XXX/238
RUPPEL, W.: s. GERRITSEN, H. J., RUPPEL, W. und ROSE, A.	XXX/235
RUPPEL, W., GERRITSEN, H. J. and ROSE, A.: An Approach to Intrinsic Zinc Oxide	XXX/495
RUPPEL, W.: s. GERRITSEN, RUPPEL and ROSE.	XXX/504
RYTER, CH.: s. LACROIX, RYTER et EXTERMANN	XXIII/537
RYTER, CH., LACROIX, R. et EXTERMANN, R. C.: Effet Faraday des ondes centimétriques	XXIII/539
RYTER, CHARLES: Résonance paramagnétique dans la bande de 10000 MC/s de l'euporium et du gadolinium soumis à un champ cristallin cubique	XXX/353
RYTZ, ALBRECHT: Zur Kenntnis des Funkenzählers	XXII/ 3
RYTZ, A.: s. BLOOM, M., RYTZ, A. und STAUB, H.	XXX/292
RZEWUSKI, J.: s. RAYSKI and RZEWUSKI	XXIII/287

S

SALADIN, J.: s. SCHNEIDER, MARTIN, SEMPET und SALADIN	XXVII/170
SÁNCHEZ DEL RIO, C.: s. VERDAGUER, SÁNCHEZ DEL RIO, KELLER und KIND	XXV/ 79
SÄNGER, R.: Einfluss von böenartigem Wind auf die Geschossbahn. .	XXIII/143
SÄNGER, R.: s. PRUPPACHER und SÄNGER	XXVIII/448
SAUER, R.: Stosswellen in der eindimensionalen nichtstationären Gasströmung	XXII/467
SAURER, H. (ETH. Zürich): Ansprechwahrscheinlichkeit von Geiger-Müller-Zählrohren für Röntgen-Strahlen	XXI/435
SAURER, H.: Die Ansprechwahrscheinlichkeit von Zählrohren mit Aluminium-, Kupfer- und Goldkathode für Röntgenstrahlen im Energiebereich 5 keV bis 60 keV	XXIII/381
SAXER, L. und DESSAUER, F. (Fribourg): Elektrische Messung kleinster atmosphärischer Druckschwankungen	XVI/435
SAXER, L.: Elektrische Messung kleiner atmosphärischer Druckschwankungen	XVIII/527
SAXER, L.: Beziehungen zwischen quasiperiodischen Luftdruckschwankungen und meteorologischen Erscheinungen	XXV/478
SCHADE, H.: s. JUNOD, P., MOOSER, E. und SCHADE, H.	XXIX/193
SCHAFFHAUSER, E. und J.: Über Herkunft und Ausbreitung der natürlichen Luftunruhe (Luftseismik)	XXV/480
SCHAFFHAUSER, E. und J.: s. DESSAUER, MERCIER und SCHAFFHAUSER .	XXV/476
SCHAFFHAUSER, E. und J.: Zur Theorie des Funkeleffektes	XXVI/570
SCHAFFHAUSER, EDITH und HARDUNG, VICTOR: Ausbreitung nichtperiodischer Druckwellen in elastischen Rohrleitungen	XXVIII/303
SCHAFFHAUSER, J.: Piezoelektrische Methode zur Messung von Luftdruckschwankungen	XXIV/591
SCHAFFHAUSER, J.: Gleichspannungsverstärker	XXVI/439
SCHAFROTH, R. (ETH. Zürich): Koeffizienten der inneren Konversion für magnetische Multipolstrahlung	XXI/499

SCHAFROTH, R.: Höhere strahlungstheoretische Näherungen zur Klein-Nishina-Formel	XXII/392
SCHAFROTH, M. R.: Höhere strahlungstheoretische Näherungen zur Klein-Nishina-Formel	XXII/501
SCHAFROTH, M. R.: Höhere strahlungstheoretische Näherungen zur Klein-Nishina-Formel (II)	XXIII/542
SCHAFROTH, M. R.: Bemerkungen zur Frölich'schen Theorie der Supraleitung	XXIV/645
SCHAFROTH, M. R., BUTLER, S. T. and BLATT, J. M.: Quasichemical Equilibrium Approach to Superconductivity	XXX/ 93
SCHAETTI, N.: Eine Bilderlegerröhre ohne Speicherung nach Farnsworth	XXII/225
SCHAETTI, N.: Photozellen mit Sekundärelektronenvervielfachern	XXIII/108
SCHAETTI, N. und BAUMGARTNER, W.: Über den Photoeffekt der Alkali-Germanium-Verbindungen	XXIII/524
SCHAETTI, N.: s. BAUMGARTNER und SCHAETTI	XXIII/869
SCHAETTI, N., BAUMGARTNER, W. und FLURY, CH.: Photoeffekt bei Cs-Ga-, Cs-In- und Cs-Tl-Photokathoden	XXIV/609
SCHAETTI, N. und BAUMGARTNER, W.: Verhalten der Cs-Sb-Photokathoden bei verschiedenen Temperaturen	XXIV/614
SCHAETTI, N. und BAUMGARTNER, W.: Untersuchungen über den Dunkelstrom von Photozellen mit Sekundärelektronenvervielfachern	XXV/605
SCHAETTI, N.: s. BAUMGARTNER und SCHAETTI	XXV/611
SCHAETTI, N.: Möglichkeiten einer Beeinflussung der Charakteristik einer Cs-Sb-Photokathode	XXVI/583
SCHAETTI, N., BAUMGARTNER, W. und FLURY, CH.: Untersuchungen über den Dunkelstrom von Sekundärelektronenvervielfachern mit Cs-Sb-Photokathode	XXVI/380
SCHAETTI, N. und BAUMGARTNER, W.: Sekundärelektronenvervielfacher mit Photokathoden grosser Oberfläche	XXVIII/303
SCHIEDDEGGER, ADRIAN E.: Zum Zusammenhang zwischen Feld- und Bewegungsgleichungen	XXIII/740
SCHELLENBERG, L.: s. FRANZEN, HUBER und SCHELLENBERG	XXVIII/328
SCHELLENBERG, L.: s. BAUMGARTNER, E., FRANZEN, W., HUBER, P., SCHELLENBERG, L. und SEILER, F.	XXIX/255
SCHERRER, P.: s. BANTLE, MATTHIAS und SCHERRER	XVI/209
SCHERRER, P.: s. BRADT, HEINE und SCHERRER	XVI/415, 455, 491
SCHERRER, P.: s. BRADT und SCHERRER	XVI/229
SCHERRER, P.: s. BRADT und SCHERRER	XVI/251
SCHERRER, P.: s. BRADT und SCHERRER	XVI/259
SCHERRER, P.: s. ERDÖS, SCHERRER und STOLL	XXX/639
SCHERRER, P.: s. HEINE, BRADT und SCHERRER	XVI/415
SCHERRER, P.: s. HUBER, LIENHARD und WÄFFLER	XVI/ 33
SCHERRER, P.: s. HUBER, LIENHARD, SCHERRER und WÄFFLER	XVI/228
SCHERRER, P.: s. HUBER, LIENHARD, SCHERRER und WÄFFLER	XVI/431
SCHERRER, P.: s. MATTHIAS und SCHERRER	XVI/432
SCHERRER, P.: s. ZWICKER und SCHERRER	XVI/214
SCHERRER, P.: s. HUBER, LIENHARD, SCHERRER und WÄFFLER	XVII/139
SCHERRER, P.: s. ZWICKER und SCHERRER	XVII/346
SCHERRER, P.: s. BANTLE, MATTHIAS und SCHERRER	XVIII/389
SCHERRER, P.: s. BÄRTSCHI, MATTHIAS, MERZ und SCHERRER	XVIII/238, 240
SCHERRER, P.: s. BLEULER, SCHERRER und ZÜNTI	XVIII/262

SCHERRER, P.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK und SCHERRER	XVIII/252, 255, 256, 259, 351
SCHERRER, P.: s. BRADT, HALTER, HEINE und SCHERRER	XVIII/457
SCHERRER, P.: s. BRADT und SCHERRER	XVIII/260, 405
SCHERRER, P.: s. HUBER, LIENHARD, SCHERRER und WÄFFLER	XVIII/221
SCHERRER, P.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK und SCHERRER	XIX/77
SCHERRER, P.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN	XIX/218, 219, 221, 222
SCHERRER, P.: s. BRADT und SCHERRER	XIX/307
SCHERRER, P.: s. GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN	XIX/418
SCHERRER, P.: s. BLEULER, SCHERRER, WALTER und ZÜNTI	XIX/421
SCHERRER, P.: s. BRADT, HALTER, HEINE und SCHERRER	XIX/431
SCHERRER, P.: s. BLEULER, SCHERRER, WALTER und ZÜNTI	XX/ 96
SCHERRER, P.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN	XX/153
SCHERRER, P.: s. FRAUENFELDER, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREIS- WERK, SCHERRER und STEFFEN	XX/238
SCHERRER, P.: s. BLATTNER, MATTHIAS, MERZ und SCHERRER	XX/245
SCHERRER, P.: s. MATTHIAS, MERZ und SCHERRER	XX/273
SCHERRER, P.: s. MARMIER, BLASER, PREISWERK und SCHERRER	XXII/155
SCHERRER, P.: s. HUBER, RÜETSCHI und SCHERRER	XXII/375
SCHERRER, P.: s. CHARBONNIER, SCHERRER und WÄFFLER	XXII/385
SCHERRER, P.: s. MEDICUS, PREISWERK und SCHERRER	XXIII/299
SCHERRER, P.: s. HALTER, HAMOUDA und SCHERRER	XXIII/510
SCHERRER, P.: s. LÜSCHER, RICAMO, SCHERRER und ZÜNTI	XXIII/561
SCHERRER, P.: s. HAMOUDA, HALTER und SCHERRER	XXIV/217
SCHERRER, P.: s. BLASER, BOEHM, MARMIER und SCHERRER	XXIV/441
SCHERRER, P.: s. BLASER, BOEHM, MARMIER et SCHERRER	XXIV/465
SCHERRER, P.: s. HUBER, JOLY, SCHERRER und VERSTER	XXV/621
SCHERRER, P.: s. AEPPLI, ALBERS-SCHÖNBERG, FRAUENFELDER und SCHERRER	XXV/339
SCHERRER, P.: s. JONA und SCHERRER	XXV/ 35
SCHERRER, P.: s. MEIER, RICAMO, SCHERRER und ZÜNTI	XXVI/451
SCHERRER, P.: s. HUMBEL, JONA und SCHERRER	XXVI/ 17
SCHERRER, P.: s. ALBERS, HEER, NOVEY, RÜETSCHI und SCHERRER	XXVI/425
SCHERRER, P.: s. ERDÖS, SCHERRER und STOLL	XXVI/207
SCHERRER, P.: s. GERBER, GIMMI, HEER und SCHERRER	XXVII/180
SCHERRER, P.: s. GRÄNICH, SCHERRER und STEINEMANN	XXVII/217
SCHERRER, P.: s. ALBERS, HEER, NOVEY und SCHERRER	XXVII/547
SCHERRER, P.: s. MEIER, SCHERRER und TRUMPY	XXVII/577
SCHERRER, P.: s. ALBERS, HEER und SCHERRER	XXVII/637
SCHERRER, P.: s. GRÄNICH, JACCARD, SCHERRER und STEINEMANN	XXVIII/300
SCHERRER, P.: s. GIMMI, HEER und SCHERRER	XXVIII/470
SCHERRER, P.: s. GIMMI, F., HEER, E. und SCHERRER, P.	XXIX/147
SCHERRER, WILLY: Über den Begriff des Atoms. III	XVI/230
SCHERRER, W.: Gravitationstheorie und Elektrodynamik	XXII/ 89
SCHERRER, W.: Über den Einfluss des metrischen Feldes auf ein skalares Materiefeld	XXII/537
SCHERRER, W.: Über den Einfluss des metrischen Feldes auf ein skalares Materiefeld (2. Mitteilung)	XXIII/547

- SCHERRER, W.: Wirkungsprinzipien zur Feldtheorie der Materie . . . XXV/501
- SCHILT, H. (Biel): Über die Gangschwankungen einer Pendeluhr . . . XVI/206
- SCHILT, H. (Biel): Zur Elektrizitätslehre, I. XVII/449
- SCHILT, H.: Metrik und Einheitssysteme in der Elektrodynamik . . . XXVII/ 67
- SCHMID, P.: s. BUSCH, SCHMID und SFÖNDLIN XX/461
- SCHMID, P. und BALDINGER, E.: Breitbandverstärker in Verbindung mit
Kathodenstrahlröhre zur Beobachtung von kurzzeitigen Vorgängen XXIII 478
- SCHMID, P. und HUBER, P.: Z-Abhängigkeit des Paarbildungsquerschnittes für Co^{60} -Gammastrahlen und Absorptionskoeffizienten für
Vernichtungsstrahlen XXVII/152
- SCHMID, P. und HUBER, P.: Absolute Paarbildungsquerschnitte von Blei
für Gammastrahlen von Co^{60} und Na^{24} und Paarerzeugung der
RaC-Gamma-Strahlung in Blei. XXVIII/369
- SCHMID, P.: s. MEYER, K. P., SCHMID, P. und HUBER, P. XXIX/241
- SCHMOUKER, J.: s. ERDÖS, SCHMOUKER und STOLL XXVII/186
- SCHMOUKER, J.: s. ERDÖS, JORDAN, SCHMOUKER und STOLL XXVII 187
- SCHNEIDER, H.: s. HUBER, HUMBEL, SCHNEIDER und STEFFEN XXII 418
- SCHNEIDER, H.: s. MEDICUS, MAEDER und SCHNEIDER XXII/603
- SCHNEIDER, H.: s. HUBER, HUMBEL, SCHNEIDER und ZÜNTI XXIII 841
- SCHNEIDER, H.: s. MEDICUS, MAEDER und SCHNEIDER XXIV 72
- SCHNEIDEN, H.: s. HUBER, HUMBEL, SCHNEIDER, DE SHALIT und ZÜNTI XXIV 127
- SCHNEIDER, H.: s. HUBER, HUMBEL, SCHNEIDER and DE SHALIT XXIV/629
- SCHNEIDER, H.: s. HUBER, HUMBEL, SCHNEIDER, DE SHALIT. XXV/ 3
- SCHNEIDER, H., HUBER, O., HUMBEL, F., SHALIT, A. DE und ZÜNTI, W.:
Elektronenspektren zwischen 1 und 10 KeV XXV/259
- SCHNEIDER H.: s. DE SHALIT, HUBER und SCHNEIDER. XXV/279
- SCHNEIDER, H.: s. MARTIN, SCHNEIDER und SEMPERT. XXVI/595
- SCHNEIDER, H.: s. MAEDER, MARTIN, MÜLLER und SCHNEIDER XXVII/166
- SCHNEIDER, H., MARTIN, M., SEMPERT, M. und SALADIN, J.: Elastische
Streuung von Protonen an Kupfer XXVII/170
- SCHNEIDER, H., MARTIN, M., SEMPERT, M. und SUTTER, A.: Die Schwelle
des Prozesses $\text{Mg}(p,n)\text{Al}$ XXVII/172
- SCHNEIDER, H.: s. SEMPERT, SCHNEIDER und MARTIN XXVII/190
- SCHNEIDER, H.: Elastische und inelastische Streuung von Protonen an
Kohlenstoff XXIX/ 55
- SCHNEIDER, M.: s. BUSCH und SCHNEIDER XXVII/196
- SCHNEIDER, M.: s. SEMPERT, SCHNEIDER und MARTIN XXVII/309
- SCHÖNMANN, ERNST: Ultrarotspektren kristalliner und geschmolzener
Dicarbonsäuren XVI/343
- SCHÖNMANN, E.: s. GÖTZ und SCHÖNMANN XXI/151
- SCHRÖDER, A.: s. BLEULER, K. und SCHRÖDER, A. XXIX/258
- SCHURTER, W. und GRÄNICH, H.: Die Dielektrizitätskonstante von
 $(\text{NH}_2)_4\text{H}_3\text{H}_3\text{IO}_6$ bei 3 cm Wellenlänge XXIX/209
- Schweizer Komitee für Optik XXI/225
- SEILER, F.: s. BAUMGARTNER, E., FRANZEN, W., HUBER, P., SCHELEN-
BERG, L. und SEILER, F. XXIX/255
- SEIPPEL, O.: s. GLÄTTLI, SEIPPEL und STOLL. XXV/491
- SETZ, J. und HUBER, P.: Wirkungsquerschnitt der $\text{O}^{16}(n,\alpha)\text{C}^{13}$ -Reak-
tion für schnelle Neutronen XXVIII/227
- SEMPERT, M.: s. BLASER, MARMIER und SEMPERT XXV/442
- SEMPERT, M.: s. MARTIN, SCHNEIDER und SEMPERT. XXVI/595
- SEMPERT, M.: s. SCHNEIDER, MARTIN, SEMPERT und SALADIN XXVII/170

SEMPERT, M.: s. SCHNEIDER, MARTIN, SEMPERT und SUTTER . . .	XXVII/172
SEMPERT, M., SCHNEIDER, H. und MARTIN, M.: Elastische Streuung von Protonen an O^{16}	XXVII/103
SEMPERT, M., SCHNEIDER, H. und MARTIN, M.: Elastische Streuung von Protonen an O^{16} zwischen 3 und 7 MeV	XXVII/397
SHALIT, A. DE: s. HUBER, DE SHALIT und ZÜNTI	XXIII/517
SHALIT, A. DE: s. HUBER, HUMBEL, SCHNEIDER, DE SHALIT und ZÜNTI	XXIV/127
SHALIT, A. DE: On the Deviations of Magnetic Moments from the Schmidt Lines	XXIV/296
SHALIT, A. DE: s. HUBER, HUMBEL und DE SHALIT	XXIV/627
SHALIT, A. DE: s. HUBER, HUMBEL, SCHNEIDER und DE SHALIT	XXIV/629
SHALIT, A. DE, HUBER, O. und SCHNEIDER, H.: On the decay of some odd isotopes of Pt, Au and Hg	XXV/279
SHALIT, A. DE: s. SCHNEIDER, HUBER, HUMBEL, DE SHALIT und ZÜNTI	XXV/259
SHALIT, A. DE: s. HUBER, HUMBEL, SCHNEIDER und DE SHALIT	XXV/ 3
SIGRIST, W. (ETH Zürich): Streuung schneller Elektronen an Jod- kernen	XVI/416, 471
SIMON, M.: s. JOYET et SIMON	XXI/180
SOMMERHALDER, R.: s. KÄNZIG und SOMMERHALDER	XXVI/603
SPEISER, D. und FIERZ, M.: Theoretische Auswertung der Ergebnisse der $n-N^{14}$ -Streuung	XXVII/159
SPEISER, D.: Streuung von Neutronen an Stickstoff N^{14}	XXVII/427
SPINNLER, W.: s. WEHRLI und SPINNLER	XVII/240
SPINNLER, W.: Das Bandenspektrum von Tellurdichlorid als verbotenes System	XVIII/297
SPÖNDLIN, R.: s. BUSCH, SCHMID und SPÖNDLIN	XX/461
STÄHELIN, P. und BUSCH, G.: Elektrische Leitfähigkeit des Molybdän- trioxydes	XXIII/530
STÄHELIN, P.: s. PREISWERK und STÄHELIN	XXIV/300
STÄHELIN, P. PREISWERK, P.: Die tiefsten Zustände der Grundkonfi- guration der gg-Kerne	XXIV/623
STÄHELIN, P.: s. MAEHLY und STÄHELIN	XXV/624
STÄHELIN, P.: Die 0^+ -Zustände der $(4n+2)$ -Kerne	XXVI/601
STÄHELIN, P.: Die 0^+ -Zustände der $(4n+2)$ -Kerne	XXVI/691
STÄHELIN, P.: s. ARBER und STÄHELIN	XXVI/433
STÄHELIN, P.: s. ARBER und STÄHELIN	XXVI/584
STÄHELIN, P.: s. MAEDER und STÄHELIN	XXVII/168
STÄHELIN, P.: s. MAEDER und STÄHELIN	XXVIII/193
STAHEL, E. und DANCOT, H. (Biel und Brüssel): Über die mit komplexen Betastrahlspektren zusammenhängende Gammastrahlung	XVI/225
STALDIN, R., FURRER, W., WEBER, H. und KÖNIG, H. (Bern, AVF. der PTT.): Über Einschaltvorgänge und Übertragungsmasse elektro- akustischer Systeme	XX/468
STAUB, H. H. and ROGERS, E. H.: The signs of the magnetic moments of neutron and proton	XXIII/ 63
STAUB, H. H.: s. BÖMMEL, STAUB und WINKLER	XXIV/632
STAUB, H. H.: s. JEFFRIES, LÖLIGER und STAUB	XXIV/643
STAUB, H. H.: s. BRUN und STAUB	XXVI/821
STAUB, H. H.: s. BRUN, OESER, STAUB und TELSCHOW	XXVII/173
STAUB, H. H. und WINKLER, H.: Relative Paarerzeugungsquerschnitte für 6,3 MeV γ -Strahlen	XXVII/173

- STAUB, H. und WINKLER, H.: Über die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes für Paarerzeugung von der Kernladungszahl bei 6 MeV γ -Strahlen. XXVII/223
- STAUB, H. H.: s. BUMILLER und STAUB XXVIII/355
- STAUB, H. H.: s. BUMILLER, F., STAUB, H. H. und WEAVER, H. E. . . XXIX/ 83
- STAUB, H. H.: s. BUMILLER, F., MÜLLER, J. und STAUB, H. H. . . . XXIX/234
- STAUB, H.: Kernrelaxationszeit in Edelgasen. XXIX/246
- STAUB, H. H.: s. STEPHENS, W.E. und STAUB, H. H. XXX/260
- STAUB, H. H.: s. BRUN, E., OESER, J. und STAUB, H.H. XXX/267
- STAUB, H.: s. BLUM, M., RYTZ, A. und STAUB, H.. . . . XXX/292
- STAUFFER, H.: s. HOUTERMANS, F. G. und STAUFFER, H. XXX/274
- STEBLER, A.: s. BALDINGER, HÄLG, HUBER und STEBLER XIX/423
- STEBLER, A.: s. MAEDER, HUBER und STEBLER. XX/230
- STEBLER, A. und HUBER, P., Basel: Eintrittsresonanzen schneller Neutronen an N^{14} und S^{32} XXI/ 59
- STEBLER, A., HUBER, P. und BICHSEL, H.: $B^{10}(n, \alpha)Li^7$ -Reaktion mit langsamen Neutronen XXII/362
- STEBLER, A., BICHSEL, H. und HUBER, P.: $B^{10}(n, \alpha)Li^7$ -Reaktion mit schnellen Neutronen und die Energietönung der Reaktion $D(d, n)He^3$ XXIII/511
- STEBLER, A.: s. BICHSEL, HÄLG, HUBER und STEBLER XXV/119
- STEFFEN, R.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN. XIX/218, 219, 221, 222
- STEFFEN, R.: s. GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN XIX/418
- STEFFEN, R.: s. BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN. XX/153
- STEFFEN, R.: s. FRAUENFELDER, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER und STEFFEN XX/238
- STEFFEN, R.: s. GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK und STEFFEN XX/240
- STEFFEN, R.: s. HUBER, MEDICUS, PREISWERK und STEFFEN. XX/495
- STEFFEN, R.: s. HUBER, STEFFEN und HUMBEL XXI/192
- STEFFEN, R., HUBER, O., HUMBEL, F. und ZÜNTI, W. (ETH, Zürich) Der Zerfall der Goldisotope Au^{194} , Au^{195} und Au^{196} durch Elektroneneinfang XXI/194
- STEFFEN, R.: s. FRAUENFELDER, HUBER, PREISWERK und STEFFEN XXI/197
- STEFFEN, R.: s. BOEHM, HUBER, MARMIER, PREISWERK und STEFFEN XXII/ 69
- STEFFEN, R. M., HUBER, O. und HUMBEL, F.: Innere Konversion der γ -Strahlung und Röntgenstrahlung beim K-Einfang schwerer Atomkerne XXII/167
- STEFFEN, R.: s. HUBER, HUMBEL, SCHNEIDER und STEFFEN XXII/418
- STEINEMANN, A.: Dielektrische Untersuchungen an Eiskristallen mit eingelagerten Fremdatomen XXX/581
- STEINEMANN, A. und GRÄNICH, H.: Dynamische Theorie der Dielektrizitätskonstante XXX/553
- STEINEMANN, A.: s. MAEDER, PREISWERK und STEINEMANN XXV/461
- STEINEMANN, A.: s. GRÄNICH, SCHERRER und STEINEMANN XXVII/217
- STEINEMANN, A.: s. GRÄNICH, JACCARD, SCHERRER und STEINEMANN XXVIII/300
- STEINEMANN, O.: Äquivalente periodische Potentiale XXX/515
- STEPHENS, W. E. und STAUB, H. H.: Paarerzeugung durch schnelle Protonen XXX/260
- STETTNER, R.: Über die optische Abbildung von Flächen und Räumen XXVIII/494

	Bd.	Seite
STOLL, P.: s. HIRZEL, STOLL und WÄFFLER	XX	241
STOLL, P., WALTER, M. und ZÜNTI, W. (ETH. Zürich): Untersuchungen an verschiedenen Koinzidenz-Mischstufen	XXI	177
STOLL, P.: s. NABHOLZ, STOLL und WÄFFLER	XXIII	858
STOLL, P.: s. NABHOLZ, STOLL und WÄFFLER	XXV	153
STOLL, P.: s. GLÄTTLI, SEIFFEL und STOLL	XXV	491
STOLL, P.: s. NABHOLZ, STOLL und WÄFFLER	XXV	701
STOLL, P.: s. ROCHAT und STOLL	XXV	451
STOLL, P.: s. GLÄTTLI und STOLL	XXV	455
STOLL, P.: s. ERDÖS, SCHERRER und STOLL	XXX	639
STOLL, P.: s. ERDÖS, SCHERRER und STOLL	XXVI	207
STOLL, P.: s. GLÄTTLI und STOLL	XXVI	428
STOLL, P.: s. GLÄTTLI, STOLL und WIDMER	XXVII	144
STOLL, P.: s. GLÄTTLI, LOEPFE, STOLL und WIDMER	XXVII	182
STOLL, P.: s. GLÄTTLI, LOEPFE und STOLL	XXVII	184
STOLL, P.: s. GLÄTTLI, LOEPFE und STOLL	XXVII	186
STOLL, P.: s. ERDÖS, JORDAN, SCHMOUKER und STOLL	XXVII	187
STOLL, P.: (γ, α)-Prozesse an Li^7 , N^{14} und O^{16}	XXVII	395
STOLL, P.: s. ERDÖS, JORDAN und STOLL	XXVIII	322
STOLL, P.: s. ERDÖS, JORDAN, MAEDER und STOLL	XXVIII	323
STOLL, P.: s. GLÄTTLI, LOEPFE und STOLL	XXVIII	361
STOLL, P.: s. GLÄTTLI, LOEPFE, und STOLL	XXVIII	364
STOLL, P.: s. GLÄTTLI, LOEPFE und STOLL	XXVIII	366
STOLL, P.: s. KNÖPFEL, H., LOEPFE, E. und STOLL, P.	XXIX	241
STOLL, P.: s. EL SIOUFI, A., ERDÖS, P. und STOLL, P.	XXX	264
STOLL, P.: s. EL SIOUFI, A., ERDÖS, P. und STOLL, P.	XXX	266
STOLL, P.: s. BEUSCH, W., ERDÖS, P., MAEDER, D. und STOLL, P.	XXX	268
STOLL, P.: s. KNOEPFEL, LOEPFE und STOLL	XXX	521
STRIEBEL, H. R.: s. HUBER und STRIEBEL	XXVII	157
STRIEBEL, H. R. und HUBER, P.: Streuung schneller Neutronen an Helium im Energiegebiet 2,61–4,09 MeV.	XXX	67
STRUTT, M. J. O.: s. GUGGENBUHL und STRUTT	XXVIII	694
STUECKELBERG, E. C. G.: Un principe qui relie la théorie de la relativité et la théorie des quanta	XVI	173
STUECKELBERG, E. C. G. (Genève et Lausanne): Le freinage du rayonne- ment en théorie des quanta	XVI	427
STUECKELBERG, E. C. G.: Un modèle de l'électron ponctuel. II.	XVII	3
STUECKELBERG, E. C. G.: La charge gravifique et le spin de l'électron classique	XVIII	21
STUECKELBERG, E. C. G.: Mécanique fonctionnelle	XVIII	195
STUECKELBERG, E. C. G.: Théorème H et unitarité de S	XXV	577
STUECKELBERG, E. C. G.: Thermodynamique dans un continu, rieman- nien par domaines, et théorème sur le nombre de dimensions ($d \leq 3$) de l'espace.	XXVI	417
STUECKELBERG, E. C. G.: Théorie de la Radiation de Photons de Masse arbitrairement petite	XXX	209
STUECKELBERG, E. C. G. et BOUVIER, P. B.: Rayonnement d'accélé- ration d'un électron dans l'effet Compton	XIX	237
STUECKELBERG, E. C. G. et RIVIER, D.: Opérateurs non linéaires en théorie des quanta	XIX	240
STUECKELBERG, E. C. G.: Une propriété de l'opérateur S en mécanique asymptotique	XIX	242

STUECKELBERG, E. C. G. et RIVIER, D.: Causalité et structure de la Matrice S	XXIII/215
STUECKELBERG, E. C. G. et GREEN, T. A.: Elimination des constantes arbitraires dans la théorie relativiste des quanta	XXIV/153
STUECKELBERG, E. C. G. et WANDERS, G.: Thermodynamique en relativité générale	XXVI/307
STUECKELBERG, E. C. G. et PETERMANN, A.: La normalisation des constantes dans la théorie des quanta	XXVI/499
STUECKELBERG, E. C. G. und WANDERS, G.: Acausalité de l'interaction non-locale	XXVII/667
STUECKELBERG, E. C. G. and PETERMANN, A.: The normalization group in quantum theory	XXIV/317
STUECKELBERG, E. C. G. und WANDERS, G.: Zur Deutung der relativistischen Wellenfunktionen	XXVIII/352
SULZER, P.: Berechnung der Intensitätsverteilung eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums in Abhängigkeit von Wellenzahl und Temperatur	XXIII/531
SULZER, P. und WIELAND, K.: Temperaturabhängigkeit der Gesamtabsorption von Joddampf (J_2)	XXII/591
SULZER, P. und WIELAND, K.: Intensitätsverteilung eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums in Abhängigkeit von Temperatur und Wellenzahl	XXV/653
SUTER, H.: s. BLATTNER, KÄNZIG, MERZ und SUTER	XXI/207
SUTTER, A.: s. SCHNEIDER, MARTIN, SEMPET und SUTTER	XXVII/172

T

TALMI, IGAL: Nuclear Spectroscopy with Harmonic Oscillator Wave-Functions	XXV/185
TAYLOR, K. N. R.: s. ALFREY, G. F.	XXX/206
TELEGDI, V. L.: s. HÄNNI, TELEGDI und ZÜNTI	XXI/203
TELEGDI, V. L. und VERDE, M.: (γ, α)-Reaktion des C^{12} und das Alphateilchen-Modell leichter Kerne	XXII/380
TELEGDI, V. L. und ZÜNTI, W.: Untersuchung der Photospaltung von Kohlenstoff C^{12} in drei Alphateilchen	XXIII/745
TELEGDI, V. L.: s. EDER und TELEGDI	XXV/ 55
TELSCHOW, C. G.: s. BRUN, OESER, STAUB und TELSCHOW	XXVII/173
TERREAUX, CH.: La fréquence des gerbes pénétrantes de mésons	XXIV/551
TERREAUX, CH.: Eine graphische Darstellung der Energienniveaus der ungeraden schweren Kerne	XXIX/257
TERREAUX, CH.: s. BLEULER und TERREAUX	XXVII/489
TERREAUX, CH.: s. BLEULER K.,	XXX/183
TERREAUX, CH.: s. BLEULER und TERREAUX	XXVIII/245
TERREAUX, CH.: s. BLEULER und TERREAUX	XXVIII/355
TERREAUX, CH.: s. BLEULER und TERREAUX	XXVIII/470
TEUCHER, M.: Über die Absorption der Nukleonenkomponente der kosmischen Strahlung in Luft	XXVI/434
TEUCHER, M.: Über einen hochenergetischen Zusammenstoß in einer photographischen Platte	XXVII/179
TEUCHER, M.: s. LOHRMANN, PEYROU, TEUCHER und WINZELER	XXVIII/346
TEUCHER, M.: s. WINZELER, H., TEUCHER, M. und LOHRMANN, E.	XXIX/ 75

TEUCHER, M.: s. HÄNNI, F., LANG, C., LOHRMANN, E., TEUCHER, M. und WINZELER, H.	XXIX/260
THELLUNG, A.: Höhere mesontheoretische Näherungen zum magnetischen Moment des Protons	XXV/307
THELLUNG, A.: On the Energy Spectrum in Quantum Hydrodynamics and the Theory of Helium II	XXIX/103
THELLUNG, ARMIN: s. VILLARS und THELLUNG	XXI/355
THIRRING, W.: On the Divergence of Perturbation Theory for Quantized Fields	XXVI/ 33
THIRRING, W.: Photoerzeugung von Mesonen in Atomkernen.	XXVI/435
THIRRING, W.: Photoerzeugung von Mesonen in Atomkernen.	XXVI/465
THIRRING, W.: Mehrfacherzeugung von Mesonen bei pseudoskalarer Kopplung	XXVII/ 45
THIRRING, W.: Coherent Meson Processes	XXVII/515
THIRRING, WALTER: Renormalisation der Meson-Paartheorie	XXVIII/344
THIRRING, W.: Zur Deutung der Wechselwirkung niederenergetischer π -Mesonen	XXVIII/591
THIRRING, W.: s. HOUTERMANS und THIRRING	XXVII/ 81
THÜRLEMANN, B.: Zur elektromagnetischen Geschwindigkeitsmessung von Flüssigkeiten.	XXVIII/483
TRÖSCH, A.: s. MÄHLY und TRÖSCH	XX/253
TRÖSCH, A. und VERDE, M.: Die elastische Streuung von Neutronen an Deuteronen bei niedrigen Energien	XXIII/500
TRÖSCH, A. und VERDE, M.: Neutron-Deuteron-Streuung bei niedrigen Energien	XXIV/ 39
TRUCCO, E.: On the Stability of Heavy Nuclei in the Strong-coupling Limit of the Pseudovector Meson Theory	XXVI/ 75
TRUMPY, G.: s. MEIER, SCHERRER und TRUMPY	XXVII/577
TSCHUDIN, KURT: Die Verdampfungsgeschwindigkeit von Eis	XIX/ 91
TSCHUDIN, K.: s. MIESCHER und TSCHUDIN	XVIII/456

V

VANAVERMAETE, A.: Dispositif pour la mesure de faibles tensions alternatives, par la méthode de compensation	XXVIII/522
VAUCHER, E.: s. JEANNET, ROSSEL et VAUCHER	XXX/484
VERDAGUER, F., SANCHEZ DEL RIO, C., KELLER, R. et KIND, A.: Diffraction des neutrons lents par les poudres microcristallines d' UO_2 et de CeO_2	XXV/ 79
VERDE, MARIO: On the elastic scattering of neutrons by deuterons	XXII/339
VERDE, MARIO: Theorie der Photospaltung und Bildung von H^3 und He^3	XXIII/453
VERDE, M.: Über einen möglichen Beitrag zur Kenntnis des Kernfeldes	XXIII/501
VERDE, MARIO: Erratum-Corrige: Theorie der Photospaltung und Bildung von H^3 und He^3	XXIV/298
VERDE, M.: s. TROESCH und VERDE	XXIV/ 39
VERDE, M.: s. TELEGDI und VERDE	XXII/380
VERDE, M.: s. TRÖSCH und VERDE	XXIII/500
VERSTER, N. F.: s. HUBER, JOLY, SCHERRER und VERSTER	XXV/621
VILLARS, FELIX: Ein Beitrag zum Deuteronen-Problem	XIX/323
VILLARS, FELIX (ETH. Zürich): Magnetische Momente der Kerne H_3 und He_3	XX/467
VILLARS, FELIX: The magnetic Exchange Moments for H_3 and He_3	XX/476

VILLARS, FELIX und THELLUNG, ARMIN: Das magnetische Moment von H_2 und He_2 nach der Moller-Rosenfeld-Theorie der Kernkräfte . . .	XXI/355
VILLARS, F.: s. GÉHÉNIAT et VILLARS . . .	XXIII/178
VINCENZ, B.: s. GENEUX, VINCENZ, BÉNE und EXTERMANN . . .	XXVIII/333
VITTOZ, B.: Méthode de mesure précise d'une petite différence de phase . . .	XXVI/400
VITTOZ, B.: Mesure d'une différence de phase et biréfringence accidentelle du quartz . . .	XXVII/219
VITTOZ, B.: Biréfringences accidentelles et variations absolues des indices dans le quartz . . .	XXVII/502
VITTOZ, B.: MARTIN, M. et MERCIER, R.: Mesure de l'effet piécooptique des cristaux KCl . . .	XXX/457
VITTOZ, B.: Contribution à la théorie des propriétés optiques des cristaux ioniques parfaits . . .	XXX/458
VOGT, O.: s. BUSCH und VOGT . . .	XXVII/241
VOGT, O.: s. BUSCH, G., HELFER, N. und VOGT, O. . .	XXIX/188
VOGT, O.: s. BUSCH, G. und VOGT, O. . .	XXX/224

W

WÄFFLER, H.: Kernphotoprotonen aus Silber und Brom mit der Lithium gammastrahlung . . .	XXVI/785
WÄFFLER, H.: s. HUBER, LIENHARD, SCHERRER und WÄFFLER . . .	XVI/431
WÄFFLER, H.: s. HUBER, LIENHARD, SCHERRER und WÄFFLER . . .	XVI/33
WÄFFLER, H.: s. HUBER, LIENHARD und WÄFFLER . . .	XVI/226
WÄFFLER, H.: s. HUBER, LIENHARD, SCHERRER und WÄFFLER . . .	XVI/228
WÄFFLER, H.: s. HUBER, LIENHARD und WÄFFLER . . .	XVI/431
WÄFFLER, H.: s. HUBER, LIENHARD, SCHERRER und WÄFFLER . . .	XVII/139
WÄFFLER, H.: s. HUBER, LIENHARD und WÄFFLER . . .	XVII/195
WÄFFLER, H.: s. HUBER, LIENHARD und WÄFFLER . . .	XVII/251
WÄFFLER, H.: s. HUBER, LIENHARD, SCHERRER und WÄFFLER . . .	XVIII/221
WÄFFLER, H.: s. HIRZEL und WÄFFLER . . .	XIX/214, 216, 425
WÄFFLER, H.: s. HIRZEL und WÄFFLER . . .	XX/373
WÄFFLER, H.: s. HIRZEL, STOLL und WÄFFLER . . .	XX/241
WÄFFLER, H. und HIRZEL, O.: Relative Wirkungsquerschnitte für den (γ, n) -Prozess mit der Lithium-Gamma-Strahlung (Quantenenergie $h\nu = 17,5$ MeV) . . .	XXI/200
WÄFFLER, H.: s. CHARBONNIER, SCHERRER und WÄFFLER . . .	XXII/385
WÄFFLER, H. und YOUNIS, S.: Untersuchung von Kernphotoprozessen an leichten Elementen nach der photographischen Methode . . .	XXII/414
WÄFFLER, H. und YOUNIS, S.: Kernphotoprozesse an leichten Elementen . . .	XXII/614
WÄFFLER, HERMANN: Kernumwandlungsprozesse mit schnellen Neutronen: Ein Beitrag zur Prüfung der statistischen Kerntheorie . .	XXIII/239
WÄFFLER, H.: s. NABHOLZ, STOLL und WÄFFLER . . .	XXIII/858
WÄFFLER, H.: s. BLASER, BOEHM, MARMIER und WÄFFLER . . .	XXIV/245
WÄFFLER, H. and YOUNIS, S.: The Deuteron Photo-Disintegration by the Lithium Gamma-rays . . .	XXIV/483
WÄFFLER, H.: s. NABHOLZ, STOLL und WÄFFLER . . .	XXV/153
WÄFFLER, H.: s. NABHOLZ, STOLL und WÄFFLER . . .	XXV/701
WÄFFLER, H.: s. HEINRICH, F., WÄFFLER, H. und WALTER, M. . .	XXIX/3
WÄFFLER, H.: s. HEINRICH, F. und WÄFFLER, H. . .	XXIX/232
WAGNER, R.: s. HUBER, P. und WAGNER, R. . .	XXX/257

WALDMEIER, M.: Ionosphärische Bestimmung der UV-Intensitäten der Sonnenstrahlung im Bereich 700–900 Å	XVII/168
WALTER, M.: s. BLEULER, SCHERRER, WALTER und ZÜNTI	XIX/421
WALTER, M.: s. BLEULER, SCHERRER, WALTER und ZÜNTI	XX/ 96
WALTER, M.: s. STOLL, WALTER und ZÜNTI	XXI/177
WALTER, M.: s. BOEHM und WALTER	XXII/ 38
WALTER, M., HUBER, O. und ZÜNTI, W.: Experimente zur Richtungs-korrelation sukzessiver Kernstrahlungen	XXIII/697
WALTER, M.: s. AEPPLI, FRAUENFELDER und WALTER	XXIV/335
WALTER, M.: s. AEPPLI, FRAUENFELDER und WALTER	XXIV/325
WALTER, M.: s. RUBIN und WALTER	XXVII/163
WALTER, M.: s. HEINRICH, F., WÄFFLER, H. und WALTER, M.	XXIX/ 3
WANDERS, G.: s. STUECKELBERG und WANDERS	XXVI/307
WANDERS, G. und PETERMANN, A.: Das asymptotische Verhalten der Effektivfunktion	XXVI/415
WANDERS, G.: s. INAGAKI, WANDERS und PRION	XXVII/ 71
WANDERS, G.: s. STUECKELBERG und WANDERS	XXVII/667
WANDERS, G.: s. STUECKELBERG und WANDERS	XXVIII/352
WANDERS, G.: Limite non-relativiste d'une équation de Bethe-Salpeter	XXX/417
WANNIER, G. H. und PIROUÉ, P. A.: Une relation entre la viscosité et la chaleur spécifique des liquides simples	XXIX/221
WARHANEK, H.: s. PAUL, H. and WARHANEK, H.	XXX/272
WEALE, ROBERT: Über die temperaturbedingte Änderung des Absorptionsspektrums des Sehpurpurs.	XXII/164
WEAVER, H. E.: s. BUMILLER, F., STAUB, H. H. und WEAVER, H. E.	XXIX/83
WEBER, H.: s. STADLIN, FURRER, WEBER und KÖNIG	XX/468
WEBER, MAX: Beitrag zur Messung von Erschütterungen	XXII/425
WEGMANN, LIENHARD: Über eine Methode zur Messung sehr kleiner Änderungen elektrischer Kapazitäten und Phasenwinkel im Gebiete der Ton- und Niederfrequenz.	XX/405
WEGMANN, L.: Zur Bestimmung des Auflösungsvermögens durch Fresnelsche Beugung im Elektronenmikroskop	XXIII/437
WEGMANN, L.: Zur Frage der Abbildung von Atomabständen im Elektronenmikroskop	XXIII/867
WEGMANN, L.: Zur Frage der Abbildung von Atomabständen im Elektronenmikroskop	XXIV/ 63
WEGMANN, L.: Ein verzeichnungsarmes elektromagnetisches Doppelprojektiv für Elektronenmikroskope	XXVI/448
WEGMANN, L.: Zum Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops mit kalter Kathode.	XXVI/449
WEGMANN, L.: Messung schwacher magnetischer Felder im elektronenoptischen Strahlengang	XXVII/211
WEGMANN, L.: s. GRIBI, M. und WEGMANN, L.	XXX/246
WEHRLI, M. (Basel): Bindungsenergie einzelner Bindungen und Dissoziationsenergie mehratomiger Moleküle	XVI/204
WEHRLI, M. und SPINNLER, W.: Das Bandenspektrum von Telluridchlorid mit schwerem Chlor	XVII/240
WEHRLI, MAX: s. MIESCHER	XVII/477
WEIGLE, J.: s. HOERNI et WEIGLE	XXI/215
WEIGLE, J.: s. GREEN et WEIGLE	XXI/217
WEILL, R.: s. GAILLOUD, HAENNY und WEILL	XXVII/337
WEILL, R.: s. GAILLOUD, HAENNY und WEILL	XXVII/467

- WEILL, R., GAILLOUD, M. und ROSSELET, Ph.: Libre parcours moyen de production directe de paires d'électrons, par des électrons de 1 à 100 Gev XXIX/437
- WEILL, R., GAILLOUD, M. et ROSSELET, Ph.: Formation des traces de paires d'électrons de haute énergie dans l'émulsion photographique XXX/278
- WEILL, R.: s. GAILLOUD, M., WEILL, R. et ROSSELET, Ph. XXX/280
- WEILL, R., JOSEPH, C., GAILLOUD, M. et ROSSELET, Ph.: Lacunomètre, appareil de mesure semi-automatique des lacunes des traces dans les émulsions nucléaires XXX/491
- WEISSKOPF, VICTOR F.: Compound nucleus and nuclear resonances XXIII/187
- WENTZEL, G. (Zürich): Zur Theorie der Mesonfelder mit starker Kopplung an Nucleonen XVI/222
- WENTZEL, G. (Zürich): Zur Vektormesontheorie XVI/551
- WENTZEL, G.: Zum Deuteronproblem. II XVII/257
- WENTZEL, G.: Diskussionsbemerkung XVII/402
- WENTZEL, G.: s. FIERZ und WENTZEL XVII/215
- WENTZEL, G.: Anisotropie der Proton-Neutron-Streuung und symmetrische Mesontheorie XVIII/430
- WENTZEL, G.: Zwei Bemerkungen zur Theorie der Streumatrix XXI/49
- WENTZEL, GREGOR: Zur Frage des Spins der π -Mesonen XXII/101
- WENTZEL, GREGOR: Bemerkungen zur skalaren Paartheorie XXV/569
- WENTZEL, G.: A Hyperon Model XXX/135
- WETTSTEIN, ERWIN: Eisenmessgerät für ganz Blechtafeln XXV/488
- WIDMER, H.: s. GLÄTTLI, STOLL und WIDMER XXVII/144
- WIDMER, H.: s. GLÄTTLI, LOEPFE, STOLL und WIDMER XXVII/182
- WIELAND, J.: s. BUSCH, WIELAND und ZOLLER XXIII/528
- WIELAND, J.: s. BUSCH, WIELAND und ZOLLER XXIV/49
- WIELAND, J.: s. BUSCH und WIELAND XXVI/697
- WIELAND, J.: s. MÜLLER und WIELAND XXVII/690
- WIELAND, K. (Zürich): Absorptionsspektren zweiatomiger Radikale im thermischen Gleichgewicht XIX/408
- WIELAND, K., Zürich: Molekülspektren mit Ionencharakter XXI/434
- WIELAND, K.: s. HERCZOG und WIELAND XXI/436
- WIELAND, K.: s. HERCZOG und WIELAND XXII/552
- WIELAND, K. und NEWBURGH, R.: Neue Bandenspektren der zweiatomigen Bleihalogenide XXII/590
- WIELAND, K.: s. SULZER und WIELAND XXII/591
- WIELAND, K.: s. HERCZOG und WIELAND XXIII/432
- WIELAND, K. und NEWBURGH, R.: Über einige neue Bandenspektren der Radikale PbCl, PbBr und PbJ XXV/87
- WIELAND, K.: s. SULZER und WIELAND XXV/653
- WIELAND, K.: Spektralphotometrische Messung von Gasgleichgewichten XXIX/423
- WILD, H. und HUBER, O.: Doppeltfokussierendes Beta-Spektrometer neuer Bauart XXIX/244
- WILD, H. und HUBER, O.: Hochauflösendes Beta-Spektrometer neuer Bauart XXX/3
- WILKER, P.: Über die relativistische Invarianz der kanonischen Grundgleichung XXIV/319
- WILKER, P. et MERCIER, A.: Remarques sur la singularité du temps, l'utilisation d'un formalisme quantique homogène et sur la relation d'incertitude entre le temps et l'énergie XXVI/181
- WINKLER, H.: s. BÖMMEL, STAUB und WINKLER XXIV/632

	Bd.	Seite
WINKLER, H.: s. STAUB und WINKLER	XXVII	173
WINKLER, H.: s. STAUB und WINKLER	XXVII	223
WINKLER, U.: s. BUSCH, KERN und WINKLER	XXVI	390
WINKLER, U.: s. BUSCH und WINKLER	XXVI	395
WINKLER, U.: s. BUSCH und WINKLER	XXVI	578
WINKLER, U.: s. BUSCH, HULLIGER und WINKLER	XXVII	74
WINKLER, U.: s. BUSCH, JUNOD, KATZ und WINKLER	XXVII	193
WINKLER, U.: Bestimmung der charakteristischen Daten eines nicht-entarteten Eigenhalbleiters aus elektrischen Messungen	XXVII	192
WINKLER, U.: s. BUSCH, HULLIGER und WINKLER	XXVII	195
WINKLER, U.: s. BUSCH, HULLIGER und WINKLER	XXVII	249
WINKLER, ULRICH: Die elektrischen Eigenschaften der intermetallischen Verbindungen Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn und Mg_2Pb	XXVIII	633
WINKLER, W.: Über hochenergetische Kernstöße von Teilchen der kosmischen Strahlung	XXIX	267
WINTERSTEIGER, V.: s. MAEDER und WINTERSTEIGER	XXV	465
WINTERSTEIGER, V.: s. MAEDER, MÜLLER und WINTERSTEIGER	XXVII	3
WINZELER, H.: s. LOHRMANN, PEYROU, TEUCHER und WINZELER	XXVIII	346
WINZELER, H.: Winkelkorrelationen beim Zerfall der π -Mesons	XXVIII	347
WINZELER, H.: Ionisationsmessungen an geneigten Spuren in Kernemulsionen	XXVIII	497
WINZELER, H., TEUCHER, M. und LOHRMANN, E.: Schwere Mesonen und Hyperonen in Kernemulsionen	XXIX	75
WINZELER, H.: s. HÄNNI, F., LANG, C., LOHRMANN, E., TEUCHER, M. und WINZELER, H.	XXIX	260
WIRZ, PAUL: Eigenschaften von ein- und mehrfachen zylindrischen akustischen Resonatoren	XX	3
WOLFFKE, M. (Technische Hochschule Warszawa): Über die Mehrfachquanten in der Planckschen Strahlung	XIX	427
WÜRGER, E.: s. BALDINGER, HUBER, MEYER und WÜRGER	XXVII	150
WÜRGER, E.: s. HUBER, MEYER und WÜRGER	XXVIII	326
WÜRGER, E., MEYER, K. P. und HUBER, P.: Lebensdauer und Zerfallschema von U^{235}	XXX	157

Y

YOUNIS, S.: s. WÄFFLER und YOUNIS	XXII	414
YOUNIS, S.: s. WÄFFLER und YOUNIS	XXII	614
YOUNIS, S.: s. WÄFFLER und YOUNIS	XXIV	483

Z

ZANGGER, CL. et ROSSEL, J.: Etude de l'évaporation nucléaire dans Ag et Pt par émulsion en sandwich	XXVIII	349
ZANGGER, CL. und ROSSEL, J.: Etude de l'évaporation nucléaire dans Ag et Pt par émulsion en sandwich	XXIX	507
ZBINDEN, R., BALDINGER, E. und GANZ, E.: Messanordnung zur Registrierung von Ultrarotspektren	XXII	411
ZBINDEN, R.: Ultrarotspektren und Struktur von α - und β -Hexabromcyclohexan	XXVI	129
ZBINDEN, R. und BALDINGER, E.: Bau eines Zweistrahls-Ultrarotspektrographen	XXVI	111

ZICKENDRAHT, H.: Über eine Brückenschaltung für Relaxationsschwingungen	XVII/234
ZIENAU, S.: s. ARNOUS und ZIENAU	XXIV/279
ZOLLER, H.: s. BUSCH, WIELAND und ZOLLER	XXIII/528
ZOLLER, H.: s. BUSCH, WIELAND und ZOLLER	XXIV/49
ZUBER, K.: Zur Frage der Resonanzabsorption der 2.62-MeV- γ -Strahlung in Blei	XVI/407
ZUBER, K.: Zur Frage der Resonanzabsorption von γ -Strahlen	XVI/429
ZUBER, K.: Quantitative Autoradiographie	XXI/365
ZUBER, K.: Die Empfindlichkeit bei der quantitativen Autoradiographie	XXII/112
ZUBER, K.: s. ELBRUS und ZUBER	XXII/600
ZÜNTI, W.: s. BLEULER, SCHERRER und ZÜNTI	XVIII/262
ZÜNTI, W. und BLEULER, E. (ETH. Zürich): Über zwei Aktivitäten S^{37} und P^{34} , die durch schnelle Neutronen in Chlor induziert werden .	XVIII/263
ZÜNTI, W.: s. BLEULER und ZÜNTI	XIX/137, 375, 421
ZÜNTI, W.: s. BLEULER, BOLLMANN und ZÜNTI	XIX/419
ZÜNTI, W.: s. BLEULER, SCHERRER, WALTER und ZÜNTI	XIX/421
ZÜNTI, W.: s. BLEULER, SCHERRER, WALTER und ZÜNTI	XX/96
ZÜNTI, W.: s. BLEULER und ZÜNTI	XX/195
ZÜNTI, W.: s. STOLL, WALTER und ZÜNTI	XXI/177
ZÜNTI, W. (ETH. Zürich): Ein Beta-Spektrometer hoher Lichtstärke .	XXI/179
ZÜNTI, W.: s. STEFFEN, HUBER, HUMBEL und ZÜNTI	XXI/194
ZÜNTI, W.: s. HÄNNI, TELEGI und ZÜNTI	XXI/203
ZÜNTI, W.: s. BALDINGER, HUBER, RICAMO und ZÜNTI	XXIII/503
ZÜNTI, W.: s. RICAMO, ZÜNTI, BALDINGER und HUBER	XXIII/508
ZÜNTI, W.: s. HUBER, HOFFERT, DE SHALIT und ZÜNTI	XXIII/517
ZÜNTI, W.: s. LÜSCHER, RICAMO, SCHERRER und ZÜNTI	XXIII/561
ZÜNTI, W.: s. WALTER, HUBER und ZÜNTI	XXIII/697
ZÜNTI, W.: s. TELEGI und ZÜNTI	XXIII/745
ZÜNTI, W.: s. HUBER, HUMBEL, SCHNEIDER und ZÜNTI	XXIII/841
ZÜNTI, W.: s. HUBER, HUMBEL, SCHNEIDER, DE SHALIT und ZÜNTI .	XXIV/127
ZÜNTI, W.: s. RICAMO und ZÜNTI	XXIV/302
ZÜNTI, W.: s. RICAMO und ZÜNTI	XXIV/419
ZÜNTI, W.: s. BOLLMANN und ZÜNTI	XXIV/517
ZÜNTI, W.: s. SCHNEIDER, HUBER, HUMBEL, DE SHALIT und ZÜNTI .	XXV/259
ZÜNTI, W.: s. MEIER, RICAMO, SCHERRER und ZÜNTI	XXVI/451
ZWAHLEN, B.: s. BERTHIER, DEBRUNNER, KÜNDIG und ZWAHLEN . .	XXX/483
ZWICKER, B.: s. DE QUERVAIN und ZWICKER	XVI/216
ZWICKER, B. und SCHERRER, P. (ETH. Zürich): Elektrooptisches Verhalten von KH_2PO_4 und KD_2PO_4 -Kristallen	XVI/214
ZWICKER, BENNO und SCHERRER, P.: Elektrooptische Eigenschaften der seignetteelektrischen Kristalle KH_2PO_4 und KD_2PO_4	XVII/346
ZWICKER, B.: Elastische Untersuchungen an $NH_4H_2PO_4$ und KH_2PO_4 .	XIX/523
ZWICKY, F.: Morphology of aerial propulsion	XXI/299
ZWICKY, F.: Morphologische Forschung	XXIII/223
ZWICKY, F.: s. Neue Methoden der kosmologischen Forschung . . .	XXVI/241
ZWICKY, F.: Rotverschiebung und Linienbreiten in den Spektren extragalaktischer Nebel	XXVII/481

DATE DUE

OVERNIGHT MAR 13 73

GAYLORD

PRINTED IN U.S.A.



3 8198 303 489 973

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

